T.C. PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANABİLİM DALI

# CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİNİN YAPISAL VE TAŞINIM ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE TAVLAMA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİRIZA ŞAHİN

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2020

T.C. PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANABİLİM DALI



# CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİNİN YAPISAL VE TAŞINIM ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE TAVLAMA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİRIZA ŞAHİN

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2020

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

No

ALİRIZA ŞAHİN

### ÖZET

#### CdIn2Se3,2Te0,8 YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİNİN YAPISAL VE TAŞINIM ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE TAVLAMA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI YÜKSEK LİSANS TEZİ ALİRIZA ŞAHİN PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANABİLİM DALI

#### (TEZ DANIŞMANI:PROF. DR. ORHAN KARABULUT)

#### DENİZLİ, AĞUSTOS - 2020

Bu çalışmada; CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> ince filmleri termal buharlaştırma yöntemi ile cam alttaşlar üzerine büyütülmüştür. Üretilen ince filmler 300  $^{\circ}C$ , 400  $^{\circ}C$  ve 500  $^{\circ}C$ sıcaklıklarında tavlanarak, yapısal, elektriksel ve optik özellikleri, XRD, SEM-EDS, sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ve optik soğurma ölçümleri ile araştırılmıştır.

Yapısal analizler sonucunda üretilen filmlerin tetragonal yapıda olduğu ve tavlama etkisine bağlı olarak daha düzenli bir yapıya geçtikleri gözlemlenmiştir. Filmlerin elektriksel özelliklerinin belirlenebilmesi için, sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri kullanılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda, tavlamaya bağlı olarak filmlerin özdirençlerinde küçük bir düşüş gözlenmiştir. Tavlanmamış, 300 °C, 400 °C ve 500 °C' de tavlanan filmlerin özdirençleri sırası ile, 3,61x10<sup>3</sup> ( $\Omega$ -cm), 3,59x10<sup>3</sup> ( $\Omega$ -cm), 3,57x10<sup>3</sup> ( $\Omega$ -cm) ve 3,56x10<sup>3</sup> ( $\Omega$ -cm) olarak ölçülmüştür. Son olarak, filmlerin yasak enerji aralıkları UV-VIS spektrometresinde 190-1100 nm aralığında incelenmiştir. Tavlamaya bağlı olarak filmlerin yasak enerji aralıklarının 2,17 eV'den 1,95 eV' ye düştüğü gözlemlenmiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** İnce Film, Tavlama, CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub>, Termal Buharlaştırma.

#### ABSTRACT

#### INVESTIGATION ANNEALING EFFECT ON STRUCTURAL AND TRANSPORT PROPERTIES OF CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> THIN FILMS MSC THESIS ALÍRIZA ŞAHÍN PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE PHYSİCS

#### (SUPERVISOR: PROF. DR. ORHAN KARABULUT)

#### DENİZLİ, AUGUST 2020

In this study,  $CdIn_2Se_{3,2}Te_{0,8}$  thin films were deposited on glass substrates by thermal evaporation method. The structural, electrical and optical properties of deposited thin films, annealed at 300 °C, 400 °C and 500 °C, were investigated by, XRD, SEM-EDS, temperature dependent electrical conductivity and absorption measurements.

Structural measurements indicated that films were tetragonal structure and crystallization of the films increased with annealing temperatures. Temperature dependent conductivity measurements were used to determine electrical properties of the films. It was revealed that a small decrease in resistivity was observed depending on annealing process. The electrical resistivities of 'as-deposited' and annealed at 300 °C, 400 °C, 500 °C thin films have been measured  $3,61 \times 10^3 (\Omega - cm)$ ,  $3,59 \times 10^3 (\Omega - cm)$ ,  $3,57 \times 10^3 (\Omega - cm)$  and  $3,56 \times 10^3 (\Omega - cm)$  respectively. The optical band gaps of thin films were determined by UV-VIS spectroscopy in wavelength range 190-1100 *nm*. Band gap values were found to be decreasing from 2,17 *eV* to 1,95 *eV* with increase of annealing temperature.

**KEYWORDS:** Thin Film, Annealing, CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub>, Thermal Evaporation.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LÍSTESÍ	vi
SEMBOL LİSTESİ	.vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Önceki Çalışmalar	3
2. TEORİK BİLĞİ	5
2.1 Yariiletkenler	5
2.2 Katkılı ve Katkısız Yarıiletkenler	9
2.3 Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Yoğunluğu	.11
2.4 Yariiletkenlerde Taşıyıcı İletim Olayı	.12
2.4.1 Sürüklenme Akım Yoğunluğu	.13
2.4.2 Difüzyon Akım Yoğunluğu	.15
2.5 Hall Olayı	.15
2.6 Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri	.17
3. DENEYSEL YÖNTEM	.20
3.1 Giris	.20
3.2 Bileşiğin Oluşturulması	.20
3.3 İnce Film Büyütme	.21
3.3.1 Alttaşların Temizlenmesi	.21
3.4 Tavlama İslemi	.25
3.5 Omik Kontak Alma İşlemi	.26
3.6 Elektriksel Karakterizasyon Ölçümleri	.28
3.6.1 Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	.28
3.6.2 Sıcaklığa Bağlı Hall Etkisi Ölçümleri	.28
3.7 İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu ve Elementel Analiz	.32
3.7.1 X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)	.32
3.7.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım	
Spektrometresi (EDS) Analizi	.33
3.8 Optik Karakterizasyon	.36
3.8.1 Optik Soğurma Sistemi	.36
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	.37
4.1 Yapısal Analizler	.37
4.1.1 CdIn <sub>2</sub> Se <sub>3,2</sub> Te <sub>0,8</sub> Polikristalinin (Toz) Yapısal Analizi	.37
4.2 Üretilen İnce Filmlerin Yapısal Analizleri	. 39
4.2.1 XRD Analizi	. 39
4.2.2 SEM ve EDS Analizi	.41
4.3 Elektriksel Karakterizasyon	.43
4.3.1 Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik	.43
4.3.2 Hall Etkisi Ölçüm Sonuçları	.45
4.4 Optik Karakterizasyon	.46
4.4.1 Optik Soğurma Ölçümleri	.46

5.	SONUCLAR	49
6.	KAYNAKLAR	52
7.	ÖZGEÇMİŞ	55

# ŞEKİL LİSTESİ

## <u>Sayfa</u>

Şekil 2.1 : a) İletken (metal) b) Yalıtkan c) Yarıiletken enerji bar	nt diyagramı5
Şekil 2.2 : Periyodik tabloda yarıiletkenlerin gösterimi	6
Sekil 2.3 : Valans (değerlik) ve iletkenlik bantları	7
Şekil 2.4 : a) Metal ve b) Yarıiletkenin özdirençlerinin sıcaklıkla	değişimi8
Şekil 2.5 : Taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklığa bağlı değişimi	
Şekil 2.6 : Katkısız (özgün, saf) ve katkılı yarıiletkenlerde Fermi	seviyeleri9
Şekil 2.7 : T=0 K'de saf (katkısız) yarıiletken diyagramı	
Şekil 2.8 : Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri	
Şekil 2.9 : Hall olayının şematik gösterimi	16
Şekil 2.10 : Soğurma Olayı.	
Şekil 2.11 : X kalınlıklı bir maddeden geçen elektromanyetik rad	lyasyonun
soğurulması.	19
Şekil 3.1 : Yatay Fırın.	21
Şekil 3.2 : Termal buharlaştırma sistemi iç mekanizması	
Şekil 3.3 : Termal Buharlaştırma Sistemi (Dıştan görünüş)	23
Şekil 3.4: Termal buharlaştırma sisteminde, pota içerisindeki toz	numunenin
görüntüsü	24
Şekil 3.5 : Termal buharlaştırma yöntemi ile oluşturulan ince film	nler24
Şekil 3.6 : Teflon sarılı maskeler.	
Şekil 3.7 : Örnek tutucu a) İndiyum büyütülmeden önce b) İndiy	um
büyütüldükten sonra	27
Şekil 3.8 : Van Der Pauw geometrisine göre İndiyum kontak alır	ımış ince film.27
Şekil 3.9 : Hall etkisi deney setinin şematik gösterimi	29
Şekil 3.10 : Hall ölçümünde kullanılan örnek geometrileri	29
Şekil 3.11 : Van Der Pauw tekniği kullanarak direnç ölçümünün	şematik
gösterimi	
Şekil 3.12 : Hall voltajı ölçümlerinin şematik gösterimi	
Şekil 3.13 : Kristal düzlemde X-Işını kırınımı	
Şekil 3.14 : SEM cihazının iç yapısı	
Şekil 3.15 : Elektron-numune etkileşimi	35
Şekil 3.16 : Spektrometrenin iç yapısı	
Şekil 4.1 : CdIn <sub>2</sub> Se <sub>3,2</sub> Te <sub>0,8</sub> toz polikristaline ait XRD analizi	
Şekil 4.2 : T0, T3, T4 ve T5 ince filmlerinin X-Işını kırınım dese	enleri40
Şekil 4.3 : CdIn <sub>2</sub> Se <sub>3,2</sub> Te <sub>0,8</sub> ince filmlerine ait SEM görüntüleri	42
Şekil 4.4 : Üretilen ince filmlerin elektriksel iletkenliğinin sıcakl	ıkla değişimi.44
Şekil 4.5 : T0, T3, T4 ve T5 ince filmlerinin optik soğurma spekt	turumu47

# TABLO LÍSTESÍ

## <u>Sayfa</u>

Tablo 3.1 : Üretilen ince filmlerin adlandırılması	25
Tablo 4.1 : CdIn <sub>2</sub> Se <sub>3,2</sub> Te <sub>0,8</sub> toz bileşiğine ait EDS ölçüm sonucu	
Tablo 4.2 : T0 ince filmine ait EDS ölçüm sonucu	42
Tablo 4.3 : T3 ince filmine ait EDS ölçüm sonucu	
Tablo 4.4 : T4 ince filmine ait EDS ölçüm sonucu	
Tablo 4.5 : T5 ince filmine ait EDS ölçüm sonucu	
Tablo 4.6 : T0, T3, T4 ve T5 ince filmlerinin oda sıcaklığında (T=30	0 <i>K</i> ) Hall
etkisi ölçüm sonuçları	47
Tablo 4.7 : T0, T3, T4 ve T5 ince filmlerine ait yasak enerji aralıklar	147

# SEMBOL LİSTESİ

Ec	:	İletim bandı enerii sevivesi
Ev	:	Valans bandı energi seviyesi
E.	:	Yasak enerii aralığı eneriisi
Ef	:	Fermi enerii sevivesi
ED	:	Donör sevivesi
ĒA	:	Akseptör sevivesi
ρ	:	Özdirenc
σ	:	İletkenlik
ni	:	İletim bandındaki elektron yoğunluğu
<b>p</b> i	:	Valans bandındaki deşik yoğunluğu
Vd	:	Ortalama sürüklenme hızı
k <sub>B</sub>	:	Boltzmann sabiti
h	:	Planck sabiti
mh	:	Holün kütlesi
me	:	Elektronun kütlesi
m* <sub>h</sub>	:	Holün etkin kütlesi
m*e	:	Elektronun etkin kütlesi
μ	:	Mobilite
α	:	Soğurma katsayısı
Ε	:	Elektrik alan
VH	:	Hall voltajı
RH	:	Hall sabiti
Ι	:	Geçen ışın şiddeti
Io	:	Gönderilen ışın şiddeti
J	:	Akım yoğunluğu
$\mathbf{J}_{\mathbf{n}}$	:	Elektronların akım yoğunluğu
$\mathbf{J}_{\mathbf{p}}$	:	Hollerin akım yoğunluğu
λ	:	Dalga boyu
υ	:	Frekans
B	:	Manyetik alan
$\mathbf{F}_{\mathbf{L}}$	:	Lorentz kuvveti
Nc	:	İletim bandındaki etkin durum yoğunluğu
Nv	:	Değerlik bandındaki etkin durum yoğunluğu

### ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım boyunca, bilgi birikim ve tecrübelerinden faydalandığım, emeğini ve hoşgörüsünü gördüğüm, içinde güzel bir merhamet barındıran saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Orhan KARABULUT' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım sırasında bilgilerini paylaşan ve birikimlerini esirgemeyen, manevi desteğini her zaman hissettiren değerli hocam Prof. Dr. Koray YILMAZ' a teşekkür ederim.

Gerek deneysel çalışmalarım gerekse tez yazım sürecinde, her fırsatta yardımını gördüğüm ve tecrübelerini paylaşan Dr. Öğretim Görevlisi Duygu Takanoğlu BULUT' a ve Öğretim Görevlisi Süleyman Şahin ÇELİK' e teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Son olarak, maddi-manevi desteklerini ve dualarını hayatım boyunca hissettiğim, en değerlilerim annem, babam ve güzel aileme çok teşekkür ederim...

### 1. GİRİŞ

Yarıiletken ince film teknolojisi; son yıllarda devrim niteliğinde çalışmalara konu olmakta, endüstriyel uygulamalarda sık bir şekilde adından söz ettirmekte ve çok geniş bir yelpazede araştırma alanlarına sahip olmaktadır. Hızla gelişen ileri teknoloji gereksinimlerini karşılama konusunda kritik bir noktada olması nedeniyle, günümüzde araştırma-geliştirme (AR-GE) çalışmalarında üzerinde çokça durulan konulardan biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu teknolojiyi en iyi şekilde anlamak ve idrak edebilmek için yarıiletken ve ince film kavramlarına hâkim olmak gerekmektedir.

İnce filmler kalınlığı  $1\mu m$ 'nin altında olan yapılar olarak tanımlanmaktadırlar. İnce filmler, vakum ortamında atomların ya da moleküllerin, kaplama yapılacak yüzeye birer birer dizilmesi ile elde edilmektedir (Coşkun 2013). Birden fazla üretim tekniği bulunan bu filmler, geliştirilmek istenen yapıya göre farklı performanslarda üretilebilmektedir. Elde edilmek istenen malzemenin elektriksel, optik ve mekanik özelliklerini iyileştirmede çok büyük imkânlar tanıması bakımından literatürde oldukça önemli bir yer teşkil etmektedirler. Günlük yaşantıda, hemen hemen her alanda ince film teknolojisine rastlamak mümkündür. Elektriksel özellikleri bakımından yarıiletken cihazlarda ve devre elemanı yapımında, optik özellikleri açısından girişim filtrelerinde ve optik disklerde, manyetik özellikleri bakımından hafıza disklerinde, kimyasal özelliklerinden dolayı ise oksidasyona karşı korumada ve sensör gibi aygıtlar başta olmak üzere; birçok elektronik uygulamada ince film teknolojisi kullanımına rastlanmaktadır (Sönmezoğlu ve diğ. 2012).

Yarıiletkenler, elektriksel iletkenlik bakımından metaller ve yalıtkanlar arasında yer almaktadır. Arzu edilen duruma göre iletkenlikleri kontrol edilebilen ister iletken ister yalıtkan olarak kullanılabilen yarıiletkenler, bu karakteristik özelliklerine istinaden birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bilimsel çalışmalardan, elektronik endüstrisine ve enerji üretimi gibi günlük hayatımızın hemen her alanında bu teknolojiye rastlamak mümkündür. Yarıiletkenlerin karakteristik özelliklerinden belki de en önemlisi enerji bant aralığıdır ve bant yapısı nedeni ile yarıiletkenler, metallerden ve yalıtkanlardan belirgin bir şekilde ayrılmaktadır (Karabulut 2003). Yarıiletkenlerde, valans ve iletim bandı arasında bulunan ve yasak enerji aralığı olarak adlandırılan bu boşluk, belli bir enerji düzeyine sahiptir. Yarıiletken bir malzemeye yeterli miktarda enerji verildiği takdirde, numune içerisindeki taşıyıcılar valans bandından iletim bandına geçerek iletime katkı sağlamaya başlarlar. Metallerde bu enerji aralığı neredeyse yok denecek kadar az olup, valans ve iletim bandı iç içe geçtiği için, en küçük uyarılmalarda bile, taşıyıcılar valans bandından iletkenlik bandına atlamakta ve iletime katkıda bulunmaya başlamaktadır. Yalıtkanlarda ise; yasak enerji aralığı çok büyük olduğundan elektron geçişi neredeyse imkânsızdır. Bu yüzden, herhangi bir iletim söz konusu olamayacaktır.

Yariiletken malzemelerin bazıları, kendiliğinden tabiatta hazır halde bulunurken bazıları ise sonradan işlem görerek yariiletken hale geçebilmektedirler. Örneğin; Germanyum (Ge) ve Silisyum (Si) doğada kendiliğinden yariiletken olarak bulunan elementlerdir ve diyot, transistör, entegre devre gibi elektroniğin temelini oluşturan uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadırlar. GaAs ve GaP ise, bileşik yariiletkenlere örnek olup sonradan çeşitli yöntemler kullanılarak elde edilebilmektedir. Bu bileşik yarıiletkenler, optik devre elemanları uygulamalarında önemli bir yer teşkil etmektedir. Bu ayırt edici karakteristiklerinden dolayı yarıiletken teknolojisi, elektronik ve optoelektronik endüstrisinin temelini oluşturmakla birlikte, uzay çalışmaları gibi teknolojik altyapıda çığır açacak nitelikte gelişmelere de fırsat sunmaktadır.

Öte yandan II-III-VI grubuna ait elementler ve onların bileşimleri, yarıiletken endüstrisi için gelecek vadetmektedirler. Bu gruplarda yer alan Çinko (Zn), İndiyum (In), Kadmiyum (Cd), Titanyum (Ti) gibi elementler; katyon değerlerindeki değişkenlik ve ayarlanabilirlik sayesinde kimyasal, elektriksel, optik ve manyetik özellikleri istenilen şekilde değiştirilerek yeni malzemeler elde edilebilmektedir (Kara 2020). Bu gruplarda yer alan elementlerin dahil olduğu yarıiletken dörtlü yapılar; özellikle güneş enerjisi dönüşümü ve optoelektronik aygıtlarda mevcut potansiyel uygulamaları nedeniyle dikkat çekmektedir. Kompozisyon kontrolü ve bant aralığı modülasyonu gibi özelliklerinden dolayı, dörtlü yarıiletkenler son yıllarda sıkça çalışılmaya başlanmıştır (Chavan ve diğ. 2018).

Bu çalışmada, CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ve CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> üçlü yarıiletken bileşiklerinin karıştırılması ile CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> bileşiği elde edilmiştir. Yapılan çalışmada, fiziksel

buhar biriktirme tekniği olan termal buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmanın amacı, literatürde sıklıkla çalışılmış olan CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ve CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> bileşiklerinin karıştırılması sonucu ortaya çıkan yeni malzemenin özelliklerinin belirlenmesidir. Bu kapsamda, termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen, CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> yarıiletken ince filmleri farklı sıcaklıklarda tavlanarak yapısal, elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir.

#### 1.1 Önceki Çalışmalar

Literatürde, CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> dörtlü bileşiği ile ilgili bilindiği kadarı ile bir çalışma bulunmamakla birlikte, bu malzemenin CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ve CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> bileşiklerinin karıştırılması ile elde edildiği göz önüne alınarak, bu bölümde bu üçlü yarıiletkenlere ait çalışmalara yer verilmiştir.

2012 yılında M.S. Salim ve arkadaşları, termal buharlaştırma yöntemini kullanarak, CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ince filmlerini üretmişlerdir. İnce filmlerin yapısal özellikleri, XRD ve EDX ölçümleri ile belirlenmiştir. XRD analizleri sonucunda, toz halindeki numunenin polikristal bir yapıya sahip olduğu rapor edilmiştir. Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen ince filmler 323-523 *K* sıcaklık aralığında tavlanarak, tavlamanın filmler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Üretilen filmlerin yapısal analizleri sonucunda, tavlanmamış ve 423 *K* sıcaklığına kadar tavlanan ince filmlerin amorf yapıda olduğu, kristallenmenin 473 *K*'den sonra başladığı bildirilmiştir. EDX analizleri sonucunda, üretilen filmlerin neredeyse sitokiyometrik olduğu gözlenmiştir. İnce filmlerin yasak enerji aralığını belirlemek için optik soğurma ölçümleri yapılmıştır. Soğurma analizleri sonucunda, üretilen filmlerin doğrudan bant aralığına sahip olduğu ve yasak enerji aralıklarının tavlamaya bağlı olarak 2,1-2,48 *eV* arasında değişim gösterdiği bildirilmiştir (Salim ve diğ. 2012).

2011 yılında M.A.M. Seyam ve arkadaşları, termal buharlaştırma metodunu kullanarak farklı alttaş sıcaklıklarında (298-523*K*), cam alttaşlar üzerine CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ince filmlerini büyütmüşlerdir. Üretilen ince filmlerin yapısal özelliklerini incelemek için XRD ölçümleri kullanılmış olup, ince filmlerin kübik yapıya sahip olduğunu belirlemişlerdir. İki prob (two-probe) tekniği kullanılarak yapılan elektriksel ölçümlerde, 298 *K* alttaş sıcaklığında üretilen filmlerin özdirenci  $10^7 \ \Omega.cm$ 

mertebesinde iken, 523 *K* alttaş sıcaklığında üretilen filmlerin özdirencinin  $10^2 \Omega.cm'$  e kadar düşüş gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca üretilen filmlerin tamamının ntipi yarıiletken olduğu rapor edilmiştir (Seyam ve diğ. 2011).

2004 yılında V.M. Nikale ve arkadaşları, sprey piroliz yöntemini kullanarak cam alttaşlar üzerine CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ince filmlerini büyütmüşlerdir. Üretilen ince filmlerin yapısal analizleri XRD, SEM ve EDAX teknikleri kullanılarak yapılmıştır. XRD ölçümleri neticesinde üretilen filmlerin kübik yapıya sahip olduğu bildirilmiştir. Yapılan SEM ölçümlerinden filmlerin alttaşlar üzerine düzgün kaplandığı ve EDS ile yapılan kompozisyon analizlerinden üretilen ince filmlerin sitokiyometrik olduğu belirtilmiştir. Yapılan elektriksel ölçümler sonucunda filmlerin n-tipi oldukları saptanmıştır (Nikale ve diğ. 2004).

2016 yılında İ. Kırbaş ve arkadaşları, e-beam tekniğini kullanarak CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> ince filmlerini üretmişlerdir. Üretilen ince filmlerin yapısal özellikleri üzerine, tavlama sıcaklığının etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, XRD verilerinden tavlamaya bağlı olarak pik şiddetlerinin arttığı ve bu durumun da amorf yapıdan, polikristal yapıya geçişin bir kanıtı olduğu rapor edilmiştir. Son olarak, filmlerin elektriksel özellikleri için I-V karakteristikleri incelenmiş olup, tavlama ile birlikte iletkenliğin arttığı gözlemlenmiştir (Kırbaş ve diğ. 2017).

2012 yılında D. Gölcür tarafından, termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak  $CdIn_2Te_4$  ince filmleri farklı alttaş sıcaklıklarında üretilmiştir. Üretilen ince filmlerin elektriksel, optik ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. XRD analizleri sonucunda üretilen filmlerin tetragonal yapıda olduğu belirlenmiştir. Filmlerin yüzey morfojileri ve sitokiyometrik oranları, EDS üniteli SEM cihazı kullanılarak bulunmuştur. Ayrıca optik soğurma ölçümleri neticesinde, numunelerin yasak enerji aralığının, alttaş sıcaklığına bağlı olarak 1,26 eV den 1,18 eV e doğru değişim gösterdiği rapor edilmiştir. Son olarak sıcaklığa bağlı Hall etkisi ölçüm sonuçlarından filmlerin n-tipi iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir (Gölcür 2012).

# 2. TEORİK BİLGİ

#### 2.1 Yarıiletkenler

Elektriksel iletkenlik özelliklerine göre katı maddeler 3 gruba ayrılmaktadır. Bunlar sırası ile; iletken, yarıiletken ve yalıtkan olarak adlandırılmaktadır. Yarıiletkenler; dirençleri göz önüne alındığında, iletken ve yalıtkanlar arasında yer alan yapılar olarak tanımlanabilmektedir. Yarıiletkenlerin direnci; iletkenlerin direncinden daha yüksek, yalıtkanların direncinden daha düşük bir değere sahiptir. Deneysel verilere dayalı olarak yapılan ölçümlerde, iletken maddelerin elektriksel özdirenci  $10^{-10}$  ( $\Omega cm$ ), yarıiletkenlerin özdirenci  $10^{-2}$ - $10^{10}$  ( $\Omega cm$ ) ve son olarak yalıtkanların özdirenci ise  $10^{22}$  ( $\Omega cm$ ) mertebesinde bulunmuştur (Colinge ve Colinge 2005, Erol ve Balkan 2013, Neamen 2012).

Deneysel verilere dayanılarak yapılan bu sınıflandırma, aynı zamanda elektronik enerji bant yapısına dayalı olarak da ifade edilebilmektedir. Şekil 2.1 enerji bant yapısını göstermektedir.





a) İletkenlerde; valans bandı ile iletim bandı iç içe geçmiş durumdadır. Böylelikle, elektronlar kristal içerisinde serbest bir şekilde hareket etme kabiliyetine sahip olmaktadır. ( $E_g=0 eV$ ) **b**) Yalıtkanlarda; yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) çok büyüktür. Elektronların, valans bandından iletim bandına geçebilmesi için çok yüksek bir enerji ile uyarılmaları gerekmektedir. ( $E_g>4 eV$ )

c) Yariiletkenlerde; Mutlak sıfırda (T=0 *K*) iletim bandı boş ve valans bandı tamamen doludur. Sıcaklık artışıyla birlikte ısıl olarak uyarılan elektronlar, valans bandından iletim bandına atlarlar. Böylece, hem elektronlar hem de geride kalan holler (deşikler) iletkenliğe katkıda bulunurlar. Valans bandındaki bir elektronun uyarılabilmesi için,  $E_g$ 'ye eşit ya da daha büyük bir enerji verilmesi gerekmektedir. Yarıiletkenlerde  $E_g$  yaklaşık 0,1-4,0 *eV* aralığındadır. En çok bilinen bazı yarıiletkenlerin bant aralıkları; Ge için 0,67 *eV*, Si için 1,12 *eV* ve GaAs için ise 1,42 eV' dur (Colinge ve Colinge 2005, Kittel 1976). Şekil 2.2' de bazı yarıiletkenlerin periyodik tablodaki yerleri gösterilmektedir.



Şekil 2.2 : Periyodik tabloda yarıiletkenlerin gösterimi (Sarı 2008).

Yariiletkenlerin bant yapısını anlayabilmek için, valans ve iletim bantlarının özelliklerini bilmek gerekmektedir. Valans bandı; elektronların olduğu temel seviye bandı olarak adlandırılmakta ve bu bantlarda bulunan elektronlar, atomlar arası bağları oluşturmaktadır. İletkenlik bandı ise; valans bandının üzerindeki müsaadeli enerji bandı olarak isimlendirilmekte ve maddelerin iletken hale gelebilmesi için elektronlarının bu banda geçmesi gerekmektedir. Yariiletkenlerde, mutlak sıfırda (T=0 K) iletkenlik bandında hiç taşıyıcı bulunmamaktadır. Yüksek sıcaklıklara doğru

çıkıldıkça, atomdaki bazı elektronlar gerekli termal enerjiye sahip olarak kristal içerisinde hareket etmeye başlarlar. Hareket kazanan bu taşıyıcılar, valans bandından iletkenlik bandına geçiş yaparlar. Taşıyıcı geçişinin olduğu valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki bu aralığa ise yasak enerji aralığı (Eg) adı verilmektedir (Colinge ve Colinge 2005, Turton 2000). Valans ve iletkenlik bantları Şekil 2.3' de ki gibidir.



Şekil 2.3 : Valans (değerlik) ve iletkenlik bantları (Meriç 2011).

Metal ve yarıiletken malzemelerin elektriksel iletkenliğine etki eden en önemli faktörlerden biri de sıcaklıktır. Sıcaklık artışıyla birlikte, metal ve yarıiletken malzemelerin özdirençlerinde meydana gelen değişim Şekil 2.4' de verilmiştir. Bir yarıiletken malzemenin özdirenci, sıcaklık artışı ile üstel (exponansiyel) bir şekilde azalırken, metal malzemelerin özdirenci ise sıcaklık ile doğru orantılı bir şekilde artış göstermektedir. Metallerdeki bu artışın sebebi; artan sıcaklıkla birlikte elektronların birbirleriyle ve fonon, örgü kusuru gibi iç faktörlerle çarpışması ve bu çarpışmaların, elektronların hareketlerini kısıtlayıcı özellikte olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 2.5' de ise yarıiletken malzemelerin taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklık ile birlikte değişimi verilmiştir. Şekil 2.5' de görüldüğü üzere, sıcaklık artışı ile birlikte yarıiletkenlerde, iletkenlik bandında bulunan elektronların konsantrasyonu önemli derecede artış göstermekte ve bunun bir sonucu olarak da malzemenin iletkenliği de artmaktadır. Sonuç olarak, sıcaklığın ve yasak enerji aralığının (Eg) yarıiletken malzemelerin elektriksel özelliklerini belirlemede açıkça önemli bir rol oynadığı görülmektedir.



Şekil 2.4 : a) Metal ve b) Yarıiletkenin özdirençlerinin sıcaklıkla değişimi (Caferov 1998).



Şekil 2.5 : Taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklığa bağlı değişimi (Sarı 2008).

Sonlu sıcaklıklarda, yarıiletkenlerde elektron yoğunluğu ve dağılımını belirlemek için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu etkin bir rol oynamaktadır. Fermi seviyesi veya Fermi enerjisi, elektronlarla işgal edilme ihtimali %50 olan bir enerji seviyesidir ve elektronların istatistiksel dağılımını belirlemede önemli bir yere sahiptir. Fermi enerjisi, özellikle katkılı veya katkısız yarıiletkenlerde atom konsantrasyonunun tanımlanması açısından önem teşkil etmektedir. Yarıiletken veya yalıtkanlar için Fermi seviyesi, valans bandı ve iletkenlik bandı arasında yer alırken, metallerde ise bu seviyesi enerji bandının içerisinde yer almaktadır (Colinge ve Colinge 2005, Erol ve Balkan 2013, Neamen 2012, Turton 2000).

Asal (katkısız) yarıiletkenlerde Fermi seviyesi valans ve iletkenlik bandının tam ortasında, katkılı yarıiletkenlerde ise, yarıiletkenin n-tipi veya p-tipi olmasına göre Fermi seviyesinin yeri değişmektedir. Şekil 2.6' da bu durum gösterilmektedir.



Şekil 2.6 : Katkısız (özgün, saf) ve katkılı yarıiletkenlerde Fermi seviyeleri (Sarı 2008).

#### 2.2 Katkılı ve Katkısız Yarıiletkenler

İçerisinde, safsızlık yani kirlilik atomları veya örgü kusurları bulunmayan kristaller saf (asal/katkısız/özgün) yarıiletken olarak adlandırılmaktadır (saf silisyum gibi). T=0 *K*' de bir asal yarıiletkenin, valans bandındaki bütün enerji seviyeleri elektronlarla dolu iken, iletkenlik bandındaki bütün enerji seviyeleri ise tamamen boştur. Bu yüzden Fermi enerjisi  $E_c$  (iletim bandı) ve  $E_v$  (valans bandı) arasında yer almaktadır. Şekil 2.7' de bu durum gösterilmektedir.

Sıcaklığın artmasıyla birlikte, valans bandındaki elektronlar termal enerji kazanarak iletkenlik bandına geçmektedirler. Bu durumda, valans bandında boş bir hol (deşik) meydana gelmektedir. Böylelikle bir elektron-hol çifti oluşmakta ve sonuç olarak valans bandındaki hollerin sayısı ile iletkenlik bandındaki hollerin sayısı birbirine eşit olmaktadır. Eğer holler ve elektronların etkin kütlelerinin eşit olduğu varsayılırsa; Fermi seviyesi bantların tam ortasında yer alır. Saf yarıiletkenlerin taşıyıcı konsantrasyonu sıcaklıkla birlikte artacağı için, iletkenlikleri de o oranda artacaktır. Bu tip yarıiletkenlerde hem elektronlar hem de holler iletkenliğe katkıda bulunmaktadırlar (Neamen 2012).



**Şekil 2.7 :** T=0 *K*'de saf (katkısız) yarıiletken diyagramı (Sarı 2008).

Asal bir yarıiletkene, katkı atomları olarak adlandırılan özel safsızlık atomları kontrollü bir şekilde ilave edilirse, yarıiletkenin iletkenliği değiştirilebilmekte ve arzu edilen özellikte yeni bir yarıiletken elde edilebilmektedir. İlave edilen safsızlık (katkı) atomlarının türüne göre, yarıiletkendeki baskın yük taşıyıcıları ya elektronlar ya da holler olacaktır. Baskın yük taşıyıcılarının elektronlar olduğu yarıiletkenler n-tipi, baskın yük taşıyıcılarının deşikler olduğu yarıiletkenler ise p-tipi katkılı yarıiletken olarak tanımlanmaktadır. Şekil 2.8' de n-tipi ve p-tipi katkılı yarıiletkenlerin Fermi enerji seviyeleri yer almaktadır. Günümüz teknolojisinde asal bir yarıiletkenle karşılaştırıldığında, katkılı yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliğinin ve birçok özelliğinin daha iyi olduğu görülebilmektedir (Colinge ve Colinge 2005, Erol ve Balkan 2013, Neamen 2012, Turton 2000).



Şekil 2.8 : Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri (Sarı 2008).

#### 2.3 Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Yoğunluğu

Bir yarıiletkende; elektronların ve hollerin sayısı olarak nitelendirdiğimiz yük taşıyıcılarının yoğunluğu, yarıiletkenin karakteristiğini belirlemede önem arz etmektedir. Elektronların ve hollerin konsantrasyonunun belirlenmesinde, Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu özel bir yer tutmaktadır. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu,

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E - E_f)}{k_B T}}}$$
(2.1)

olarak verilir. Burada  $k_B$  Boltzman sabiti ve  $E_f$  ise Fermi enerji seviyesidir.

Fermi enerji seviyesinin, yasak enerji aralığı içinde bulunduğu durumlarda (E-E<sub>f</sub>)>>k<sub>B</sub>T varsayımı yapıldığında, Fermi dağılım fonksiyonu Maxwell-Boltzman yaklaşımına indirgenmektedir (Neamen 2012).

$$f(E) = \frac{1}{1+e^{\frac{(E-E_f)}{k_BT}}} \approx exp\left[\frac{-(E-E_f)}{k_BT}\right]$$
(2.2)

Maxwell-Boltzman yaklaşımı kullanılarak, bir yarıiletkenin iletkenlik bandındaki elektron sayısı ve valans bandındaki toplam hol sayısı belirlenebilmektedir. Termal dengede olan saf (katkısız) ve katkılı yarıiletkenler için elektron ve hol konsantrasyonu,

$$n_0 = N_c exp\left[\frac{-(E_c - E_f)}{k_B T}\right]$$
(2.3)

$$p_0 = N_v \exp\left[\frac{-(E_f - E_v)}{k_B T}\right]$$
(2.4)

olarak verilir. Burada  $N_c$  iletkenlik bandındaki etkin durum yoğunluğu ve  $N_v$  ise valans bandındaki etkin durum yoğunluğu olarak ifade edilmektedir. Durum yoğunlukları sırasıyla,

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$
(2.5)

$$N_{\nu} = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$
(2.6)

olarak yazılabilir. Burada  $m_n^*$  ve  $m_p^*$  sırasıyla elektron ve hollerin etkin kütlesi ve hPlanck sabitidir (Colinge ve Colinge 2005, Neamen 2012).

#### 2.4 Yarıiletkenlerde Taşıyıcı İletim Olayı

Yarıiletkenlerde, taşıyıcı iletim olayı açıklanırken, elektron ve holler ayrı ayrı değil, taşıyıcı yük topluluğu olarak ele alınacaktır. Bir yarıiletkenin elektriksel özelliklerinin anlaşılabilmesi için, yüklü parçacıkların yoğunluklarının bilinmesi gerekmektedir. Hollerin ve elektronların net akışı, yarıiletkenlerde akıma karşılık gelmekte ve bu durum iletim olarak isimlendirilmektedir.

Bir yarıiletkende iki iletim mekanizması bulunmakta ve bu iletim mekanizmaları; elektrik alandan kaynaklanan sürüklenme akımı ve yoğunluk gradyentinden (değişim) kaynaklanan difüzyon akımı olarak adlandırılmaktadır. (Colinge ve Colinge 2005, Neamen 2012).

#### 2.4.1 Sürüklenme Akım Yoğunluğu

Yarıiletkene uygulanan net bir elektrik alan, elektronlar ve holler üzerinde net bir harekete sebep olacak ve elektronlar ve holler net bir ivme kazanacaktır. Elektrik alandan kaynaklı yükün kazandığı bu net harekete, sürüklenme akımı adı verilir.

Pozitif bir hacimsel yük yoğunluğuna (p) sahip taşıyıcı,  $v_d$  ortalama sürüklenme hızı ile hareket ettiğinde, sürüklenme akım yoğunluğu;

$$J_{s\"uruklenme} = \rho v_d \quad (amper/cm^2) \tag{2.7}$$

olarak verilir. Hacimsel yük yoğunluğu pozitif yüklü hollerden oluşuyorsa, bu durumda,

$$J_{p,\text{sürüklenme}} = (ep)v_{dp} \tag{2.8}$$

olacaktır. Burada  $J_{p,sürüklenme}$  hollerden kaynaklı sürüklenme akım yoğunluğu; *e* yük miktarı, *p* hol yoğunluğu ve  $v_{dp}$  ise hollerin ortalama sürüklenme hızıdır.

Bir elektrik alan varlığında pozitif bir holün hareket denklemi,

$$F = m_p^* a = eE \tag{2.9}$$

olarak verilir. Burada *a* hollerin ivmesi,  $m_p^*$  hollerin etkin kütlesi ve *E* elektrik alanı temsil etmektedir. Elektrik alanın sabit olması durumunda, yüklü parçacıkların hızlarının doğrusal olarak artması beklenmektedir. Bu durumda yüklü parçacıklar, yarıiletkenlerdeki kirlilik atomları ve termal olarak titreşen örgü atomları ile çarpışacaklardır. Bu çarpışmalar, parçacıkların hız karakteristiğini de değiştirebilmektedir (Colinge ve Colinge 2005, Neamen 2012).

Uygulanan elektrik alan ile birlikte ivme kazanan hollerin hızı da artmaktadır. Kristal içerisindeki yüklü parçacıklar, sürekli olarak atomlarla çarpışmaya maruz kalmakta ve bu çarpışmaların sonucunda holler, enerjisinin çoğunu veya tümünü kaybetmektedir. Enerjisini kaybeden bu yüklü parçacıklar, yeni bir saçılma mekanizmasına dahil oluncaya kadar yeniden enerji kazanıp, ivmelenmeye başlayacak ve bu işlem tekrar tekrar devam edecektir. Böylelikle parçacık, bir elektrik alan altında, elektrik alana doğrudan bağlı ve orantılı olarak bir sürüklenme hızına sahip olacaktır. Hollerin ortalama sürüklenme hızı,

$$v_{dp} = \mu_p E \tag{2.10}$$

olarak yazılabilir. Burada  $\mu_p$  hol mobilitesi olarak adlandırılır. Mobilite, yarıiletkenler için oldukça önemli bir parametredir ve bir parçacığın elektrik alan altında nasıl hareket edeceğini tanımlamaktadır. Holler ve elektronlar için mobilite cinsinden sürüklenme akım yoğunluğu sırası ile,

$$J_{p,s\"{u}r\"{u}klenme} = (ep)v_{dp} = ep\mu_p E$$
(2.11)

$$J_{n,s\"{u}r\"{u}klenme} = (-en)v_{dn} = (-en)(-\mu_n E) = en\mu_n E$$
(2.12)

olarak ifade edilir. Burada  $J_{n,s\"uruklenme}$  elektronlardan dolayı oluşan sürüklenme akım yoğunluğu,  $\mu_n$  elektron mobilitesi ve  $v_{dn}$  elektronların ortalama sürüklenme hızıdır.

Sürüklenme akımı holler için, uygulanan elektrik alan ile aynı yönde olmakla birlikte, elektronlar negatif yüklü olduğundan elektronun net hareketi elektrik alan yönüne zıt olacaktır ( $v_{dn} = -\mu_n E$ ). Bununla birlikte sürüklenme akımı, elektronun hareketi zıt olmasına rağmen, uygulanan elektrik alan ile aynı yöndedir (Neamen 2012).

Sürüklenme akımına hem holler hem de elektronlar katkıda bulundukları için, toplam sürüklenme akım yoğunluğu; elektron ve hollerin toplam sürüklenme akım yoğunluğu cinsinden,

$$J_{s\"ur\"uklenme} = e(\mu_n n + \mu_p p)E$$
(2.13)

yazılabilir.

#### 2.4.2 Difüzyon Akım Yoğunluğu

Bir yarıiletkende, taşıyıcıların difüzyonu da akıma neden olan bir diğer mekanizmadır. Parçacıkların, yüksek konsantrasyonlu bölgeden düşük konsantrasyonlu bölgeye doğru akması olayı difüzyon olarak nitelendirilmektedir. Elektron difüzyon akım yoğunluğu ve hol difüzyon akım yoğunluğu sırası ile,

$$J_n = eD_n \frac{dn}{dx} \tag{2.14}$$

$$J_p = -eD_p \frac{dp}{dx} \tag{2.15}$$

gösterilebilir. Burada  $D_n$  ve  $D_p$  sırasıyla elektron ve hol difüzyon katsayısı, *e* elektron yüküdür. Toplam akım yoğunluğu ise sürüklenme ve difüzyon akım yoğunluğunun toplamı olarak,

$$J = en\mu_n E + ep\mu_p E + eD_n \frac{dn}{dx} - eD_p \frac{dp}{dx}$$
(2.16)

verilmektedir (Neamen 2012).

#### 2.5 Hall Olayı

Akım taşıyan bir iletkene, akım doğrultusuna dik bir manyetik alan uygulanırsa, iletkenin her iki tarafında bir potansiyel fark oluşacaktır. Oluşan bu potansiyel fark nedeni ile elektronlar ve holler yarıiletkenin zıt kutuplarına doğru çekilmektedir. Bu zıt kutupların oluşmasına neden olan kuvvet, manyetik alandan kaynaklanan Lorentz kuvvetidir. z-yönünde yarıiletkene uygulanan manyetik alan altında,  $v_x$  taşıyıcı hızı ile sürüklenen hareketli q yüklerine etkiyen Lorentz kuvveti;

$$\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{B}} = q(\boldsymbol{v}\boldsymbol{x}\boldsymbol{B}) = q(\boldsymbol{v}\boldsymbol{i}\,\boldsymbol{x}\,\boldsymbol{B}\boldsymbol{k}) = -q\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{x}}\boldsymbol{B}_{\boldsymbol{z}}\,\boldsymbol{j}$$
(2.17)

ifadesi ile verilir. Lorentz kuvveti neticesinde yarıiletkende, negatif ve pozitif yüklerin ayrışması sonucu bir iç elektrik alan meydana gelmektedir. Oluşan bu iç elektrik alana Hall alanı ve bu alanın oluşma sürecine de Hall olayı adı verilmektedir. Hall olayı ile yarıiletken malzemenin tipi (n-tipi, p-tipi), çoğunluk taşıyıcı konsantrasyonu ve çoğunluk taşıyıcı mobilitesi belirlenebilmektedir. Bu parametreler yarıiletkenin elektronik özelliklerinin de bilinmesini mümkün kılmaktadır (Turton 2000, Neamen 2012, Kittel 1976).

Şekil 2.9' da, akım yoğunluğu  $J_x$  olan ve içinden akım geçen bir p-tipi yarıiletken levha göz önüne alındığında; levhaya, paralel bir elektrik alan ( $E_x$ ) ve dik bir manyetik alanın ( $B_z$ ) etki etmesi sonucu, yük taşıyıcılarının farklı kutuplara saptığı görülecektir. Yani levhanın alt yüzeyinde pozitif yük, üst yüzeyinde negatif yük birikecektir.



Şekil 2.9 : Hall olayının şematik gösterimi (Orton 2004).

Kararlı (dengede) durumda, y doğrultusunda herhangi bir akım akışı olmayacağından elektrik alan kuvveti ( $F_E$ ) ile Lorentz kuvveti ( $F_B$ ) birbirlerini dengeleyecektir. Bu durum da bu iki kuvvet,

$$qE_y = qv_x B_z \tag{2.18}$$

$$E_y = v_x B_z \tag{2.19}$$

ile verilir. Denge durumunda; y yönünde indüklenen yeni bir elektrik alan  $(E_y)$  meydana gelmekte ve oluşan bu elektrik alan, Hall alanı olarak isimlendirilmektedir. Hall alanı, bir Hall voltajına sebebiyet vermekte ve yarıiletken üzerinde bir potansiyel fark oluşumuna neden olmaktadır. Bu durumda y-yönünde oluşan Hall voltajı,

$$V_H = E_y h \tag{2.20}$$

olarak verilmektedir. Burada h numunenin y doğrultusundaki genişliğidir. Hall voltajının polaritesine bakılarak, yarıiletkenin tipi tayin edilebilmektedir. Eğer Hall voltajı pozitif ise yarıietken p-tipi, negatif ise yarıiletken n-tipi olarak tanımlanabilir. Hall alanı, Hall sabitine ( $R_H$ ) bağlı olarak ifade edilmek istenirse,

$$E_y = R_H J_X B_Z \tag{2.21}$$

ifadesi verilir. Burada Jx, x doğrultusunda akan akım yoğunluğudur. p-tipi bir yarıiletken için Hall sabiti,

$$R_H = \frac{1}{qp} \tag{2.22}$$

olacaktır. Burada q elektronun yükü, p ise hol yoğunluğunu ifade eder. p-tipi yarıiletkenler için Hall sabiti pozitif iken n-tipi yarıiletkenler için bu değer negatif olacaktır (Turton 2000, Neamen 2012, Kittel 1976).

#### 2.6 Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

Katı bir kristale, ışık düşürüldüğünde farklı optik olaylar gözlenmektedir. Soğurma, yansıma, kırılma ve geçirgenlik bu olaylardan birkaçına örnek olarak gösterilebilir. Soğurma olayında, belli bir enerjiye sahip fotonlar numune üzerine gönderilmektedir. Gönderilen fotonun enerjisinin yarıiletkenin bant aralığından küçük olduğu durumlarda, herhangi bir optik sürece maruz kalmadan diğer tarafa geçebildiği, fotonun enerjisinin yasak enerji aralığından büyük olduğu durumlarda ise, numune içindeki yük taşıyıcıları ile etkileşmesi sonucu soğrulduğu ortaya çıkmıştır. Şekil 2.10' da bu olay açık bir şekilde verilmektedir.



Enerjisi bant aralığının üstünde olan fotonlar



Şekil 2.10 : Soğurma Olayı (Sarı 2008).

Gönderilen fotonun yük taşıyıcıları ile etkileşmesi; valans bandındaki bir elektronun koparılıp iletim bandına atlaması şeklinde gerçekleşir. Elektronun valans bandından iletim bandına geçebilmesi için, gönderilen fotonun enerjisinin, yarıiletkenin bant aralığına eşit veya büyük olması gerekmektedir.

Burada kullanılan ışık veya foton, elektromanyetik radyasyon (dalga) olarak düşünülebilir. Radyo dalgaları, ısı, ışık, X-ışınları bu kategoride yer almaktadır ve bunların her birinin belirli bir dalga boyu aralığı bulunmaktadır (Callister ve Rethwisch 2011).

Kuantum mekaniksel olarak elektromanyetik radyasyon, bir dalgadan çok foton olarak düşünülmektedir. Bir fotonun enerjisi ve dalga boyu arasındaki ilişki;

$$E_g \ge hv \tag{2.23}$$

$$E_g \ge \frac{hc}{\lambda} \tag{2.24}$$

olarak ifade edilebilir. Burada h Planck sabiti, v fotonun frekansı, c ışık hızı ve  $\lambda$  yarıiletkenin yasak enerji aralığına karşılık gelen fotonun dalga boyudur. Denklem

2.24'de görüleceği üzere fotonun enerjisi dalga boyu ile ters orantılıdır (Callister ve Rethwisch 2011).

Elektromanyetik dalga ile etkileşen x kalınlığındaki bir materyal için optik soğurma;

$$I_0 = Ie^{-\alpha x} \tag{2.25}$$

Lambert-Beer eşitliği ile verilir. Burada  $I_0$  materyalin üzerine gönderilen ışının şiddeti, I materyalden geçen ışının şiddeti ve  $\alpha$  ise malzemeye ait soğurma katsayısıdır. Şekil 2.11' de x kalınlıklı bir malzemeden geçen elektromanyetik radyasyonun soğurulması gösterilmiştir.



Şekil 2.11 : X kalınlıklı bir maddeden geçen elektromanyetik radyasyonun soğurulması (Kamaç, 2013).

Optik soğurma yöntemi sayesinde, bir yarıiletkenin yasak enerji aralığı bulunabilmektedir. Bu yöntem özellikle bilimsel araştırmalarda sıklıkla başvurulan bir ölçüm tekniği olmaktadır.

### 3. DENEYSEL YÖNTEM

#### 3.1 Giriş

Bu bölümde; CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> ince filmlerinin üretim yöntemine değinilmiş ve bu ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir. Deneysel ölçüm sonuçları temel alınarak, XRD ve SEM-EDS yöntemleri ile ince filmlerin yapısal analizi yapılmış ve yapı içerisindeki elementlerin atomik oranları araştırılmıştır. Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri ile numunenin elektriksel özellikleri belirlenmiş olup, optik soğurma yöntemi kullanılarak ince filmlerin yasak enerji aralıkları tayin edilmiştir.

#### 3.2 Bileşiğin Oluşturulması

Bu çalışmada, laboratuvarımızda önceden üretilmiş olan CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ve CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> üçlü bileşikleri kullanılmıştır. Cd, In, Se ve Te elementlerinin sitokiyometrik olarak tartılması ve ağzı kapalı kuvartz tüplerde yatay bir fırında (Şekil 3.1) 1200  $^{o}C'$  ye kontrollü ısıtılarak sinterlenmesi sonucu üretilen bu bileşikler, CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4-x</sub>Te<sub>x</sub> yapısını oluşturmak için kaynak malzeme olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada, x=0,8 seçilmiş olup; 3,2 gr CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ve 0,8 gr CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> alınarak CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> bileşiği oluşturulmuştur. Oluşan bu karışımda homojenliği sağlamak için vorteks kullanılmıştır.



Şekil 3.1 : Yatay Fırın.

#### 3.3 İnce Film Büyütme

#### 3.3.1 Alttaşların Temizlenmesi

İnce film büyütme işlemleri için termal buharlaştırma sistemi kullanılmıştır. İnce filmler, 1,00x1,25 *cm*<sup>2</sup> ebatlarında kesilen cam alttaşlar üzerine büyütülmüştür. Büyütme işlemi, cam alttaşların üzerinde birikme yoluyla gerçekleşeceği için, bu alttaşların temizliği oldukça önem arz etmektedir. Alttaş temizleme işlemi birkaç adımdan oluşmaktadır. Öncelikle cam lamellerin üzerinde bulunan toz ve yağ gibi organik kirleticilerden arındırmak için, alttaşlar deterjanlı sıcak saf su ile temizlenerek, sıcak saf su ile durulanmıştır. Ardından alttaşların üzerinde kalmış olabilecek organik kirleticilerin suda çözünebilmesi için %30' luk Hidrojen Peroksitte kaynatılmıştır. Altaşlar üzerindeki metalik kirliliklerden arındırmak için ise, nitrik asitte ultrasonik karştırıcıda bir süre bekletilmiş ve sonrasında saf su ile durulanmıştır. Son olarak organik ve metalik kirliliklerden arındırılan alttaşlar, azot gazı ile kurutularak ince film büyütme işlemine hazır hale getirilmişlerdir.

#### 3.3.2 Termal Buharlaştırma Yöntemi

Termal buharlaştırma yöntemi; yüksek akım ve düşük potansiyel enerji sistemlerinin kullanıldığı, hızlı ve maliyeti düşük buharlaştırma işlemi olarak tanımlanabilmektedir. Bu yöntemde; ısıtılarak buharlaştırılan malzemenin, daha soğuk sıcaklık bölgesine yani alttaşın üzerine taşınarak yoğunlaştırılması sağlanmaktadır. Bu işlem yüksek vakum ortamında gerçekleştirilmektedir. Bu metotta malzeme, uygun sıcaklık değerine geldiğinde buharlaşmaya başlayacak ve buharlaşan atom veya moleküller alttaş üzerinde biriktirilerek ince film üretim süreci tamamlanacaktır (Sönmezoğlu ve diğ. 2012). Termal buharlaştırma sistemine ait iç ve dış mekanizmalar şekil 3.2 ve 3.3' de gösterilmektedir.



Şekil 3.2 : Termal buharlaştırma sistemi iç mekanizması; 1-Vakum çemberi, 2-DC motor, 3-ISO 100 gözlem penceresi, 4-Alttaş tutucu, 5-Isıtıcı, 6-Kesici, 7-Kalınlık monitörü, 8-Basınç ölçüm başlığı, 9-Çemberin atmosfer anahtarı, 10-Turbo pompa vakum kırma vanası, 11-Turbo pompa, 12, 13, 14-Termal buharlaştırma güç kaynakları (Gölcür 2012).



Şekil 3.3 : Termal Buharlaştırma Sistemi (Dıştan görünüş).

Bu çalışmada Vaksis Pvd-Handy termal buharlaştırma sistemi kullanılarak CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3.2</sub>Te<sub>0.8</sub> numunesi üretilmiştir. Termal buharlaştırma sisteminde, buharlaştırılacak malzemelerin konulduğu 3 adet pota mevcuttur. Kaynak malzemenin yerleştirildiği potalar, yüksek sıcaklıklara dayanabilmesi için tungsten malzemeden seçilmiştir. Malzeme, potaya yerleştirildikten sonra vakum çemberinin ağzı kapatılmış ve sistemin basıncının  $5 \times 10^{-5}$  Torr'un altına indirilmesi sağlanmıştır. Termal buharlaştırma sisteminde, yüksek buharlaşma sıcaklığına sahip potalar içerisine konulan kaynak malzemenin, yine potalara bağlı iki elektrota akım uygulanarak ısıtılmak suretiyle eritilip buharlaştırılması sağlanmıştır. Şekil 3.4' de üzerinden akım geçirilmesi sonucu ısınan potanın görüntüsü verilmiştir. Vakum çemberi içerisindeki düşük basınç sayesinde, buharlaşan atom veya moleküller döner tabanda yer alan alttaşlara (cam tabana) doğru hareket etmektedirler. Malzeme, burada cam yüzeye tutunarak yoğunlaşmakta ve ince film oluşum süreci başlamaktadır. Yine sistem içerisinde yer alan kalınlık ölçer (thickness monitör) ile alttaş üzerine biriken atomların (moleküllerin) kalınlıkları anlık olarak belirlenebilmektedir. Bu kalınlığın istenildiği gibi ayarlanabilmesi amacıyla, vakum çemberinin içinde yer alan kesici (shutter) bilgisayar kontrollü olarak açılıp kapatılabilmektedir. Bu çalışmada üretilen ince filmler 0,6 µm kalınlığa ulaşana kadar kesici açık bırakılmış, istenilen seviyeye

geldikten sonra ise kesici kapatılmıştır. Elde edilen ince filmler şekil 3.5' de sergilenmiştir.



Şekil 3.4 : Termal buharlaştırma sisteminde, pota içerisindeki toz numunenin görüntüsü.



Şekil 3.5 : Termal buharlaştırma yöntemi ile oluşturulan ince filmler.

#### 3.4 Tavlama İşlemi

Tavlama işlemi malzemenin yapısına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda, vakum veya azot ortamında numunenin ısıtılması olarak tanımlanabilmektedir. Tavlama işlemi, malzemenin fiziksel veya kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi ya da numunede meydana gelebilecek kusurların uzaklaştırılmasında kullanılan etkili bir yöntemdir (Takanoğlu Bulut 2017).

Tavlama işleminin malzeme üzerindeki etkisini araştırmak amacı ile üretilen ince filmler; 300 °*C*, 400 °*C* ve 500 °*C* sıcaklıklarında 30 *dakika* boyunca yatay fırının içerisinde oksitlenmelere karşı azot gazı ortamında tavlanmışlardır. Tavlama sonrası ince filmlerin elektriksel, optik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Üretilen ince filmlerin isimlendirilmesi Tablo 3.1' de verilmiştir.

Yapılan İsimlendirme	Numune İsmi
ТО	Tavlanmamış numune
Т3	300 °C'de tavlanmış numune
T4	400 °C'de tavlanmış numune
T5	500 °C'de tavlanmış numune

 Tablo 3.1 : Üretilen ince filmlerin adlandırılması.

#### 3.5 Omik Kontak Alma İşlemi

Elektriksel ve optik parametreler gibi bir malzemenin ayırt edici özelliklerine bakabilmek için filmler üzerine omik kontakların yapılması gerekmektedir. Omik kontakların filmler üzerine alınması işlemi iki adımdan oluşmaktadır. Birinci adımda, filmler üzerine termal buharlaştırma yöntemi ile İndiyum (In) buharlaştırma işlemi yapılırken, ikinci adımda ise numune üzerine kaplanan İndiyumlar üzerine bakır teller yine In ile lehimlenmektedir. İndiyum buharlaştırma işlemi için filmler üzerine uygun geometride maskeleme yapılmıştır. Bu işlem için, ince bakır levhadan Van-Der Pauw geometrisine göre kesilmiş olan maskeler kullanılmıştır. İnce film üretiminde en küçük toz parçacığı bile kirlilik yarattığından, kullanılacak her türden malzeme titiz bir temizlik aşamasından geçirilmiştir. Bu nedenle, ince bakır levhalar (maskeler) ultrasonik banyoda deterjanlı saf su ile temizlenmiştir. Daha sonra temizlenen bu maskeler, filmler üzerine Şekil 3.6' da görüldüğü gibi teflon bant ile sarılmıştır. Böylelikle ince filme herhangi bir zarar gelmesi engellenmiş olup, maske sarılı filmler Şekil 3.7' de verildiği gibi termal buharlaştırma sistemine dahil olan örnek tutucuya yerleştirilmiştir.



Şekil 3.6 : Teflon sarılı maskeler.

Termal buharlaştırma sistemine yerleştirilen örnekler üzerine In buharlaştıma işlemi  $5x10^{-5}$  torr vakum altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.7 (b)' de In kaplama sonrasında, ince filmlerin yüzey görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.7 : Örnek tutucu a) İndiyum büyütülmeden önce b) İndiyum büyütüldükten sonra.

Son olarak, Van-Der Pauw geometrisine göre kontak alınan filmlerin elektriksel ve optik özelliklerinin incelenebilmesi için In kaplanmış bölgelerin üzerine bakır teller yine In kullanılarak lehimlenmiştir. Şekil 3.8' de üzerine bakır tel lehimlenmiş ince film görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.8 : Van Der Pauw geometrisine göre İndiyum kontak alınmış ince film.

#### 3.6 Elektriksel Karakterizasyon Ölçümleri

#### 3.6.1 Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Bu bölümde termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen ve farklı sıcaklıklarda tavlanan ince filmlerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimleri 300-400 *K* sıcaklık aralığında incelenmiştir. Van-der Pauw geometrisine göre kontak alınan filmler Janis marka kriyostat içerisine yerleştirilmiş ve bu kriyostat, Edwards marka mekanik vakum pompası yardımı ile 10<sup>-3</sup> *torr* vakum seviyesine kadar indirilmiştir. Sistemde sıcaklık kontrolü Lakeshore 331 sıcaklık kontrol ünitesi ile sağlanırken, akım kaynağı olarak Keithley 2400 akım-voltaj kaynak-ölçüm cihazı kullanılmıştır.

Sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilen elektriksel iletkenlik ölçümleri, tam otomasyonlu bir bilgisayar yardımı ile gerçekleştirilmiştir.

#### 3.6.2 Sıcaklığa Bağlı Hall Etkisi Ölçümleri

Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen ince filmler, Van-Der Pauw geometrisine uygun olarak üzerlerine indiyum kontak alındıktan sonra sıcaklığa bağlı Hall ölçümleri için kriyostat içerisine yerleştirilmiştir. Kriyostat içerisine konulan numunelerin yüzeyine, dik olacak bir şekilde 1,2 *tesla'lık* manyetik alan uygulanmış ve Pfeiffer D-35614 turbo vakum pompası kullanılarak, 10<sup>-5</sup> *torr* vakum altında yüzey direnci incelenmiştir. Yine kriyostatın soğutulma işlemi için Cryogenics marka helyum kompresör kullanılmıştır. Sistemde akım kaynağı olarak ise Keithley 2400 kaynak-ölçüm cihazı kullanılırken, verilen bu akıma karşılık voltaj değerleri Keithley 2700 veri kaydedicisi ile okunmuştur. Elde edilen tüm bu ölçümler, bilgisayar kontrolü ile yapılmıştır. Hall ölçümleri için kullanılan deney düzeneği şekil 3.9' da gösterilmektedir.



Şekil 3.9 : Hall etkisi deney setinin şematik gösterimi 1) Numunenin yerleştirildiği kriyostat 2) 1.2 Teslalık GMW magnetleri 3) Magnetler için güç kaynağı 4) Akım kaynağı 5) Gerilim ölçümleri için veri kaydedicisi ve ölçülen gerilim uçlarını ölçüm esnasında değiştirmek için anahtarlama kartı 6) Sıcaklık kontrol ünitesi 7) LABVIEW destekli bilgisayar 8) Sistemi soğutmak için helyum kompresör 9) Turbo moleküler vakum pompası 10) Magnetler için su soğutma sistemi (Aşkın 2014).

Hall etkisi ölçümlerinde, numunenin yüzey direncinin belirlenebilmesi için, filmler üzerine Van-Der Pauw geometrisine göre alınması gereken kontaklar Şekil 3.10' da gösterilmiştir.



Şekil 3.10 : Hall ölçümünde kullanılan örnek geometrileri (Gölcür 2012).

Şekil 3.11' de ise, numuneye manyetik alan uygulanmıyorken direnç ölçüm işleminin şematik gösterimi verilmiştir. Van-Der Pauw geometrisine uygun olarak hazırlanan numunelerin dirençlerinin ölçülebilmesi için, ardışık kontakların ikisine akım uygulanırken, diğer ardışık kontak çiftinden potansiyel fark ölçülmüştür. Daha sonra aynı işlem, ters kontak çiftleri üzerinden gerçekleştirilerek aynı işlem sekiz kez tekrarlanmıştır.



Şekil 3.11 : Van Der Pauw tekniği kullanılarak direnç ölçümünün şematik gösterimi (Takanoğlu Bulut 2017).

 $R_A$  ve  $R_B$  iki karakteristik direnç olmak üzere;

$$R_A = R_{12,43} + R_{21,34} + R_{34,21} + R_{43,12}$$
(3.1)

$$R_B = R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32}$$
(3.2)

olarak ifade edilir. Burada;

 $R_{12,43}$  direnci; akımın 1-2 numaralı kontaklardan uygulanmasını ve 3-4 numaralı kontaklardan potansiyel farkın ölçülmesi sonucu hesaplanan direnci temsil etmektedir. Ortalama direnç değerleri belirlendikten sonra numunelerin yüzey özdirenci,

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \left( \frac{R_A + R_B}{2} \right) f\left( \frac{R_A}{R_B} \right)$$
(3.3)

şeklinde hesaplanabilir. Burada t numunenin kalınlığına, f ise düzeltme faktörüne karşılık gelmektedir.

Özdirençleri hesaplanan numunelerin, Hall voltajı ölçümleri manyetik alan altında gerçekleştirilmiştir. Hall voltajını ölçebilmek için, manyetik alan altında çapraz kontak çiftlerinden akım geçirilmiş ve diğer çapraz kontak çiftleri arasında oluşan voltaj değeri okunmuştur ve benzer işlemler akım ve manyetik alan ters çevrilerek tekrar edilmiştir. Bu ölçümler, yüzey taşıyıcı yoğunluğunu ve numunenin iletkenlik tipini belirlemek için yapılmıştır. Şekil 3.12 de Hall voltajının ölçüm tekniği şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.12 : Hall voltajı ölçümlerinin şematik gösterimi (Aşkın 2014).

Gerekli ölçümler yapıldıktan sonra Hall voltajı V<sub>H</sub>,

$$V_{HK} = V_{31,42}(+B) - V_{13,42}(+B) + V_{13,42}(-B) - V_{31,42}(-B)$$
(3.4)

$$V_{HL} = V_{42,13}(+B) - V_{24,13}(+B) + V_{24,13}(-B) - V_{42,13}(-B)$$
(3.5)

$$V_H = \frac{V_{HK} + V_{HL}}{8} \tag{3.6}$$

olarak hesaplanır.

Burada  $V_{13,42}(+B)$  gerilimi: pozitif manyetik alan altında, akımın 1-3 kontak çiftleri arasından uygulanıp, gerilimin 4-2 kontak çiftleri arasından ölçülmesi olarak tanımlanır.

Son olarak, deneysel ölçümlerle bulunan Hall voltajının ( $V_H$ ) işaretine bakılarak, yarıiletkenin n-tipi veya p-tipi olduğu belirlenmiştir. Hall geriliminin bulunmasıyla da, yüzey taşıyıcı yoğunluğu  $n = {}^{IB}/{}_{q}|_{V_H}|$  hesaplanmıştır.

#### 3.7 İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu ve Elementel Analiz

#### 3.7.1 X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)

Tarihsel olarak bakıldığında X-ışını kristalografisi, birçok bilimsel alanda, atom ve molekül yapıları hakkında detaylı bilgiler vermesi nedeni ile en temel karakterizasyon tekniklerinden biri olarak kabul edilmiştir.

X-ışınları, kısa dalga boylu ve yüksek enerjili elektromanyetik dalgalardır. Xışınlarının dalga boyları ile kristaldeki atomlar arası mesafeler aynı mertebede olmakla beraber, bu mertebe (mesafe) yaklaşık 1Å civarındadır. X-ışını kırınımı, Bragg kanununu esas alır ve genel olarak, kristal bir numune üzerine monokromatik Xışınlarının gönderilmesi esasına dayanmaktadır. Malzemenin atom düzlemleri ile etkileşime giren X-ışınları, bazı düzlemlerde kırınıma uğrayarak belirli bir açıyla (Bragg açısı) saçılmaya uğrarlar. Bragg Kanunu,

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{3.7}$$

olarak ifade edilir. Burada *n* yansıma derecesi,  $\lambda$  X-ışınlarının dalga boyu, *d* atomlar arası mesafe ve  $\theta$  bragg açısı (X-ışınlarının atom düzlemine gelme açısı) olarak tabir edilmektedir. Şekil 3.13' de X-ışınının kristal bir düzlem ile etkileşimi verilmiştir. Deneysel olarak, belirli bir açıyla saçılan X-ışınları, bir dedektör vasıtası ile toplanarak bilgisayara ulaştırılır ve bir kırınım difraktogramı elde edilir. Elde edilen difraktogram, X-Işını Kırınım (XRD) sistemlerine özel olarak tasarlanan belirli programlar yardımı ile değerlendirilmektedir. (Callister ve Rethwisch 2011).

X-ışını kırınım yöntemi ile kristal malzemelerin; tanecik boyutu, kristalografik yönelimi, kimyasal bileşenleri ve düzlemler arası mesafeleri gibi temel özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. Her bir kristal için adeta parmak izi niteliği taşıyan farklı kırınım desenlerini verebilmesi ve numuneyi tahrip etmemesi bakımından XRD analizleri diğer ölçüm metotlarına kıyasla güçlü bir teknik olarak kabul edilmektedir (Callister ve Rethwisch 2011).



Şekil 3.13 : Kristal düzlemde X-Işını kırınımı (wiki.anton-paar 2017)

Bu çalışmada, XRD analizleri için GNR APD Pro 2000 marka X-ışını cihazı kullanılmıştır. Kullanılan X-ışını dalga boyu 1,5406  $\mathring{A}$  ve numunelerin tümü için tarama aralığı  $2\theta = 5^{\circ} - 90^{\circ}$  arasında tutulmuştur.

### 3.7.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) Analizi

Numunelerin yapısal özellikleri hakkında ayrıntılı bilgiler veren diğer bir yöntem de, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmesi olayıdır. SEM cihazı yardımı ile numuneye ait yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edebilmek mümkündür.

Birçok alanda oldukça yaygın kullanılan bu cihazların çalışma prensibi kısaca; bir elektron demetinin numune yüzeyini taraması ve yansıyan ya da geri saçılan elektronların bir dedektör yardımı ile algılanarak görüntü olarak işlenmesi esasına dayanmaktadır (Callister ve Rethwisch 2011). Şekil 3.14' de SEM cihazının iç yapısı şematik olarak gösterilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobunda; yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar numune üzerine odaklanırlar. Bu yüksek enerjili elektron demetinin, numune yüzeyini taraması sonucunda, elektron ve numune atomları arasında etkileşimler meydana gelmektedir. Ortaya çıkan bu etkileşimler neticesinde, elektronlar numune yüzeyinden yansır veya geri saçılırlar. Bu fiziksel etkileşimler sonucunda ortaya çıkan sinyaller, (elektron, foton) uygun dedektörler yardımı ile toplanıp güçlendiriciden geçirildikten sonra bir katot ışını tüpü üzerine düşürülerek fotoğraf olarak görüntülenebilmektedirler (Flegler ve diğ. 1993). Bu yöntem ile, numunenin yüzey ayrıntıları yaklaşık 10 *nm*' lik bir derinlikte taranarak, yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilebilmektedir (T.A.E.K 2017).



Şekil 3.14 : SEM cihazının iç yapısı (Bahar 2010).

Görüntü ve analizi birleştirebilme, odak derinliği gibi birçok özelliği sayesinde SEM en çok tercih edilen elektro-optik cihazlar arasında yer almaktadır (Callister ve Rethwisch 2011). Yüksek vakum ortamına ihtiyaç duyması ve numunenin iletken olması zorunluluğu ise SEM' in dezavantajları arasında sayılmaktadır.

Enerji dağılım spektroskopisi (EDS), SEM ile entegre çalışan ve numunenin elementel kompozisyonu (kimyasal bileşimi) hakkında bilgiler veren bir yöntemdir. EDS yönteminde yüksek enerjili elektronlar numune yüzeyine odaklanırlar ve numune yüzeyi ile etkileşmeleri sonucunda numuneden elektron koparırlar. Koparılan bu elektronlar, eğer çekirdeğe yakın orbitallerden kopartılmış ise; daha dış orbitalde bulunan elektronların enerjisi daha yüksek olduğundan dolayı minimum enerji seviyelerine dönmek isteyecek ve çekirdeğe yakın olan bu içteki boşluğun yerini doldurmak isteyeceklerdir. Yüksek enerjili bir yörüngeden, daha düşük enerjili bir yörüngeye yerleşmek içinde bir miktar enerji kaybedeceklerdir. Bu fazla enerjiyi ışıma yaparak kaybeden bu elektronların yarattığı etki X-ışını olarak nitelendirilmektedir (Bahar 2010). Her elementin kendine has olan ve karakteristik X-ışını olarak adlandırılan bu ışıma, dedekte edilerek pikler halinde bilgisayar ekranına gönderilmektedir. Piklerden oluşan spektrum değerlendirildiğinde, numunenin içeriğine ait elementel bilgiler elde edilmiş olacaktır.

Şekil 3.15' de EDS analizleri için gerekli olan elektron-numune etkileşimi verilmiştir.



Şekil 3.15 : Elektron-numune etkileşimi (A.Ü.F.E. 2020).

Bu çalışmada SEM görüntüleri için, EDS üniteli Zeiss Supra 40 VP taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

#### 3.8 Optik Karakterizasyon

#### 3.8.1 Optik Soğurma Sistemi

Yasak enerji aralığı ve malzemenin band yapısı hakkında bilgi veren optik soğurma spektrometresi temel olarak, tek renkli bir ışığın sistemde yer alan monokramatörden geçirilerek tek bir dalga boyuna indirgendikten sonra örnek üzerine gönderilmesi esasına dayanmaktadır. Tek dalga boyuna indirgenmiş ışığın enerjisinin, numunenin bant aralığından küçük olduğu durumlarda ışık (foton) soğurulmadan geçer. Fotonların enerjisinin numunenin bant aralığından daha büyük olduğu durumlarda ise, değerlik bandındaki atomlar uyarılarak bir üst enerji düzeyine geçebilmektedirler. Burada belli bir süre kaldıktan sonra enerjilerini kaybeden ve tekrar değerlik bandına dönen elektronlar bu sırada bant aralığı kadar enerji yayımlarlar. Gerçekleşen bu fiziksel olaylar dedektörler tarafından kaydedilerek, numunenin soğurma spektrumu deneysel olarak belirlenmiş olmaktadır (Callister ve Rethwisch 2011). Şekil 3.16'da spektrometrenin iç yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.16 : Spektrometrenin iç yapısı (Takanoğlu Bulut 2017).

Üretilen ince filmlerin optik soğurma ölçümleri, Optizen POP UV/VIS marka spektrometre cihazı ile gerçekleştirilmiş olmakla birlikte, numune 190-1100 *nm* dalga boyu aralığında taranmıştır.

#### 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 4.1 Yapısal Analizler

#### 4.1.1 CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3.2</sub>Te<sub>0.8</sub> Polikristalinin (Toz) Yapısal Analizi

İnce film üretiminde kaynak malzeme olarak kullanılacak olan, CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> bileşiğinin kompozisyon analizleri EDS üniteli SEM cihazında yapılmıştır. EDS analizleri sonucunda, bileşiği oluşturan elementlerin yüzdece hacimsel dağılımları sırası ile %18,95, %35,84, %44,07, %1,14 olarak bulunmuş ve sitokiyometrik oranının 1,32: 2,50: 3,08: 0,79 olduğu belirlenmiştir. Kompozisyon analizleri sonucunda kaynak malzemede herhangi bir kirlilik atomuna rastlanmamıştır. Toz bileşiğine ait EDS analizleri Tablo 4.1' de verilmiştir.

Element	Yüzdece Ağırlık %	Atomik Ağırlık %
Cd	18,95	16,09
In	35,84	29,79
Se	44,07	53,27
Te	1,14	0,85

**Tablo 4.1 :** CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> toz bileşiğine ait EDS ölçüm sonucu.

 $CdIn_2Se_{3,2}Te_{0,8}$  polikristalinin X-Işını kırınım desenleri 20=5-90° aralığında incelenmiştir. Kaynak malzemeye ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.1' de verilmiştir. CdIn\_2Se\_{3,2}Te\_{0,8} polikristaline ait piklerin genişliklerinin dar, şiddetlerinin büyük ve keskin olması, kaynak malzemenin kristallenmesinin iyi olduğu anlamını taşımaktadır.

Üretilen CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> polikristalinin X-ışını kırınımı analizi sonucunda, kaynak malzeme içerisinde hem CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>'ün hem de CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>'ün farklı pozisyonlardaki ve yönelimlerdeki fazlarına rastlanmıştır. XRD ölçümlerine göre CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> bileşiğinin yapısında görülen CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> pikleri ve yönelimleri sırası ile;  $2\theta$ =15,82°' de (*100*) düzlemi,  $2\theta$ =21,69°' de (*101*) düzlemi,  $2\theta$ =26,67°' de (*111*) düzlemi,  $2\theta$ =34,56°' de (*201*) düzlemi,  $2\theta$ =38,18°' de (*211*) düzlemi,  $2\theta$ =44,23°' de (202) düzlemi,  $2\theta$ =47,01°, de (300) düzlemi,  $2\theta$ =52,11°, de (311) düzlemi,  $2\theta$ =64,12°, de (400) düzlemi,  $2\theta$ =70,77°, de (313) düzlemi,  $2\theta$ =80,96°, de (422) düzlemi ve son olarak  $2\theta$ =86,82°, de (511) düzlemi şeklindedir. Kaynak malzemenin yapısında bulunan CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> bileşiği için X-Işını kırınım desenlerinde gözlemlenen pikler ve düzlemler sırası ile;  $2\theta$ =24,95°, de (111) düzlemi,  $2\theta$ =41,17°, de (220) düzlemi,  $2\theta$ =48,70°, de (311) düzlemi ve son olarak  $2\theta$ =59,53°, de (400) şeklindedir.



**Şekil 4.1 :** CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> toz polikristaline ait XRD analizi.

XRD sonuçlarına göre, CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ve CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> bileşiklerinin karıştırılması ile elde edilen CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> polikristalinin yaklaşık olarak, %85 oranında tetragonal yapıdaki CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 'ün ve %15 oranında ise kübik yapıdaki CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 'ün karakteristik piklerine sahip olduğu belirlenmiştir. Kaynak malzemenin 2 $\theta$ =26,61°, ye karşılık gelen (*111*) doğrultusunda yönelim gösterdiği ve bu pikin CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> fazına ait olduğu tespit edilmiştir.

2004 yılında Salem ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Cd, In ve Se elementleri kullanılarak vakumlu tüpler içerisinde CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> polikristalini 525 *K* sıcaklığında üretmişlerdir. XRD ölçümleri sonucunda, üretilen kaynak malzemenin tetragonal yapıda olduğu ve polikristal yöneliminin yaklaşık  $2\theta=27^{\circ}$ ' ye karşılık gelen (111) düzleminde olduğu rapor edilmiştir (Salem ve diğ. 2004). Salim ve arkadaşları Cd, In ve Se elementlerini kullanarak, CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> polikristalini vakumlu bir tüp içerisinde 1300 *K* sıcaklığında üretmişlerdir. Üretilen bileşiğin tetragonal yapıda olduğu ve  $2\theta=26,502^{\circ}$  ye karşılık gelen (*111*) düzleminde yönelim gösterdiği belirtilmiştir (Salim ve diğ. 2012).

#### 4.2 Üretilen İnce Filmlerin Yapısal Analizleri

#### 4.2.1 XRD Analizi

Termal buharlaştırma yöntemi ile CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> bileşiğinden üretilen ve farklı sıcaklıklarda tavlanan ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.2' de verilmiştir. Şekil 4.2'den de görüldüğü üzere, ısıl işlem uygulanmamış T0 numunesinde herhangi bir pik oluşumu gözlenmezken, 300 °C' de tavlama sonrası filmlerde piklerin oluşmaya başladığı ve 400 °C' den sonra piklerin şiddetinin arttığı görülmüştür. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak T3, T4 ve T5 filmlerinde görülen piklerin pozisyonlarının değişmeyerek şiddetlerinin giderek artması, filmlerin polikristal bir yapı sergilediğinin ve kristal yapısının daha düzenli bir hale geçtiğinin göstergesi olarak yorumlanabilir.

Üretilen CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> polikristalinin X-ışını kırınımı analizi sonucunda, kaynak malzeme içerisinde hem CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>'ün hem de CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>'ün fazları olduğu belirtilmişti. Benzer olarak termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen ve farklı sıcaklıklarda tavlanan ince filmlerde de CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ve CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> fazlarına rastlanmıştır. Kaynak malzemeden farklı olarak üretilen ince filmlerin, yaklaşık %96 oranında CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ve %4 oranında CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>'den oluştuğu tespit edilmiştir.

T3 filminde oluşmaya başlayan ancak T4 ve T5 filmlerinde keskin bir şekilde görülen pikler ve bu piklere ait düzlemler sırası ile;  $2\theta=23,98^{\circ}$ , de (111) düzlemi,  $2\theta=26,60^{\circ}$ , de (111) düzlemi,  $2\theta=44,06^{\circ}$ , de (202) düzlemi ve  $2\theta=51,92^{\circ}$ , de (311) düzlemi şeklindedir. Filmlere ait X-ışını kırınım desenlerinin incelenmesi sonucunda,  $2\theta=23,98^{\circ}$ , de gözlemlenen pikin CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> fazına ait olduğu belirlenmişken, geri kalan tüm piklerin ve yönelimlerin CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> fazlarını işaret ettiği tespit edilmiştir. Son olarak tavlama sıcaklığına bağlı olarak, T3, T4 ve T5 filmlerinde görülen piklerin pozisyonlarının değişmemesi ve şiddetlerinin artması, filmlerin polikristal bir yapı sergilediğinin ve kristal yapısının daha düzenli bir hale geçtiğinin göstergesi olarak yorumlanabilir.



Şekil 4.2: T0, T3, T4 ve T5 ince filmlerinin X-Işını kırınım desenleri.

Salem tarafından 2004 yılında yapılan bir çalışmada, CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ince filmleri termal buharlaştırma yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen ince filmler üzerinde tavlama etkisinin araştırılması amacı ile filmler, 475-575 *K* sıcaklık aralıklarında vakum ortamında 45 dakika tavlanmıştır. XRD analiz sonuçlarına göre, tavlanmamış filmde herhangi bir pik oluşumuna rastlanmamış ve bu örneğin tamamen amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Tavlama sıcaklığının artması ile birlikte filmlerin kristal yapısının iyileşerek piklerin oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir. Ancak 575 *K* sıcaklığında tavlanan filmde gözlemlenen baskın piklerin CdSe ve In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ikincil fazlarına ait olduğu da ayrıca rapor edilmiştir (Salem ve diğ. 2004). 2012 yılında Salim ve arkadaşları tarafından CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ince filmleri termal buharlaştırma yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen filmler üzerinde, tavlama etkisinin araştırılması amacı ile filmler 1 saat boyunca argon gazı ortamında 373-523 *K* sıcaklıklarında filmlerin amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir. 473 *K* ve 523 *K* sıcaklıklarında tavlanan filmlerin ise kristal

yapılarında iyileşme meydana geldiği ve yaklaşık  $2\theta=26,60^{\circ}$ , de (111) düzlemi boyunca yönelim gösterdiği rapor edilmiştir (Salim ve diğ. 2012).

#### 4.2.2 SEM ve EDS Analizi

Üretilen ince filmlerin yüzey morfolojileri ve kimyasal kompozisyonları EDS üniteli SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) cihazı ile incelenmiştir. T0, T3, T4 ve T5 ince filmlerinin SEM görüntüleri, 30 *kV* hızlandırma gerilimi altında ve x50000 büyütme oranında çekilmiştir. Şekil 4.3'de üretilen ince filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir.

Şekil 4.3'den de anlaşılacağı üzere, üretilen ince filmlerin alttaş yüzeylerini düzgünce kapladığı ve homojen bir yapı sergilediği görülmektedir.  $400 \, {}^{o}C$ ' de tavlanan T4 numunesinin yüzeyi, diğer numunelerden farklı olan bir tanecik yönelimine sahiptir. Yüzeyde ortaya çıkan ve yaklaşık 200 *nm*' lik bir boyuta sahip olan bu tanecikler üzerinde yapılan EDS analizleri sonucunda taneciklerin Teleryum (Te) elementi olduğu tespit edilmiştir. Yaklaşık olarak 450  ${}^{o}C$ ' lik bir erime noktasına sahip olan Te'nin bu sıcaklığa yakın olan 400  ${}^{o}C$ ' de kristallenerek filmlerin yüzey kısımlarında birikmiş olabileceği düşünülmektedir.

Üretilen ince filmlerin kimyasal kompozisyonları ise EDS analizleri ile belirlenmiştir. T0, T3, T4 ve T5 filmleri için yapılan EDS analizleri sırası ile Tablo 4.2, Tablo 4.3, Tablo 4.4 ve Tablo 4.5' de verilmiştir. Kompozisyon analizleri sonucunda, üretilen filmlerde herhangi bir kirlilik atomuna rastlanmamıştır. Ancak; CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> bileşiğinden üretilen filmlerin sitokiyometrik oranının, kaynak malzemeden çok farklı olduğu açıkça görülmektedir. Tavlanmamış T0 numunesi için hesaplanan sitokiyometrik oran yaklaşık olarak; 1,46: 1,93: 2,48: 1,15 şeklindedir. Kaynak malzemeye göre, T0 filminin kompozisyonunda ortaya çıkan Te fazlalığının; filmlerin üretim aşamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Termal buharlaştırma işlemi sırasında, diğer elementlere göre daha yüksek erime noktasına sahip olan Te'nin Cd, In ve Se'ye göre daha geç buharlaşarak, homojen bir şekilde film yapısına girmediği ve film yüzeyinde birikmelere sebep olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde T3, T4 ve T5 filmlerinin sitokiyometrisi hem kaynak malzemeye hem de T0 filmine göre farklılıklar göstermektedir. Tavlanan filmlerde artan Te oranı, üretim aşamasından kaynaklanan bir fazlalık olarak yorumlanabilirken, düşük In ve Se oranı ise tavlama sırasında bu elementlerin buharlaşarak yapıyı terk etmesi şeklinde açıklanabilmektedir.



**(a)** 

(b)



(c)

(**d**)

Şekil 4.3 : CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> ince filmlerine ait SEM görüntüleri (a) T0 (b) T3 (c) T4 (d) T5.
Tablo 4.2 : T0 ince filmine ait EDS ölçüm sonucu.

Element	Yüzdece Ağırlık %	Atomik Ağırlık %
Cd	20,48	18,21
In	27,60	24,02
Se	35,46	44,88
Те	16,46	12,89

Element	Yüzdece Ağırlık %	Atomik Ağırlık %
Cd	26,57	24,22
In	13,72	12,25
Se	31,50	40,88
Те	28,21	22,65

Tablo 4.3 : T3 ince filmine ait EDS ölçüm sonucu.

**Tablo 4.4 :** T4 ince filmine ait EDS ölçüm sonucu.

Element	Yüzdece Ağırlık %	Atomik Ağırlık %
Cd	27,59	25,21
In	14,48	12,95
Se	30,72	39,95
Те	27,21	21,90

**Tablo 4.5 :** T5 ince filmine ait EDS ölçüm sonucu.

Element	Yüzdece Ağırlık %	Atomik Ağırlık %
Cd	28,03	25,55
In	15,43	13,77
Se	30,91	40,10
Те	27,21	21,90

#### 4.3 Elektriksel Karakterizasyon

#### 4.3.1 Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik

Bu bölümde üretilen ince filmlerin elektriksel iletkenliği 300-400 *K* sıcaklık aralığında incelenmiş ve tuzak seviyeleri belirlenmiştir. Numuneler üzerindeki In kontakların omikliği oda sıcaklığında gerçekleştirilen *I-V* ölçümleri ile test edilmiştir.

Şekil 4.4' de ince filmlerin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değişimi verilmiştir. Numunelerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklıkla birlikte arttığı ve iletkenliğin sıcaklığa üstel olarak bağımlı olduğu açıkça görülmektedir. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak filmlerin iletkenliğinin de az da olsa artış gösterdiği belirlenmiştir.

Üretilen T0, T3, T4 ve T5 filmlerinin oda sıcaklığındaki özdirençleri sırası ile; 3,61x10<sup>3</sup> ( $\Omega$ -cm), 3,59x10<sup>3</sup> ( $\Omega$ -cm), 3,57x10<sup>3</sup> ( $\Omega$ -cm) ve 3,56x10<sup>3</sup> ( $\Omega$ -cm) olarak bulunmuştur.



**Şekil 4.4 :** Üretilen ince filmlerin elektriksel iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi. Üretilen ince filmlerin elektriksel iletkenliğinin sıcaklık bağımlılığı;

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \tag{4.1}$$

iletkenlik ifadesi kullanılarak belirlenmiştir. Burada  $\sigma_o$  bir sabit,  $E_a$  iletkenlik için termal aktivasyon enerjisi, *k* Boltzman sabiti olarak tanımlanmaktadır. Bu ifadeye göre,  $Ln(\sigma)$ -(1000/T) grafiğinin lineer olduğu her değişik sıcaklık bölgesi o sıcaklık aralıklarındaki  $E_a$  aktivasyon enerjilerini verecektir (Takanoğlu Bulut 2017). Şekil 4.4'den de açıkça görüldüğü üzere grafik tek eğime dolayısı ile de tek aktivasyon enerjisine (tuzak seviyesine) sahiptir. 320-380 K sıcaklık aralığında T0, T3, T4 ve T5 filmleri için hesaplanan aktivasyon enerjileri sırası ile 193 meV, 203 meV, 197 meV ve 194 meV olarak bulunmuştur.

2011 yılında Seyam ve arkadaşları, termal buharlaştırma yöntemini kullanarak, CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ince filmlerini sıcaklığı 298-523 *K* arasında değişen alttaşlar üzerine büyütmüşlerdir. Yapılan çalışmada, alttaş sıcaklığının 298 *K*' den 523 *K*' e artırılması sonucunda, özdirenç değerlerinin  $10^7 (\Omega - cm)$ 'den  $10^2 (\Omega - cm)$ ' e kadar düşüş gösterdiği bildirilirken, benzer düşüşün aktivasyon enerjileri için de 0,32 *eV*'den 0,22 *eV*'e kadar gerçekleştiği rapor edilmiştir (Seyam ve diğ. 2011). Nikale ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılan bir çalışmada, sprey piroliz yöntemi ile farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ince filmlerinin elektriksel iletkenliği 300-500 *K* sıcaklık aralığında incelenmiştir. Yapılan çalışmada alttaş sıcaklığının artması ile birlikte özdirenç değerlerinin  $10^4 (\Omega - cm)$ 'den  $10^2 (\Omega - cm)$ ' e kadar düşüş gösterdiği rapor edilirken, aktivasyon enerjilerinin de 0,048-0,123 *eV* aralığında değişim gösterdiğini bildirmişlerdir (Nikale ve diğ. 2006).

#### 4.3.2 Hall Etkisi Ölçüm Sonuçları

 $0,6 \ \mu m$  kalınlığa sahip T0, T3, T4 ve T5 ince filmleri için, Hall etkisi ölçüm sonuçları dikkate alınarak; öz direnç ( $\rho$ ), Hall mobilitesi ( $\mu_H$ ), taşıyıcı yoğunluğu (n) ve yarıiletken numunelerin taşıyıcı türü belirlenmiştir. Tablo 4.6' da T0, T3, T4 ve T5 numunelerinin oda sıcaklığında ölçülen bazı elektriksel parametreleri verilmiştir.

Numune	ρ (Ω.cm)	$\mu_{\rm H} \ ({\rm cm}^2 {\rm V}^{-1} {\rm s}^{-1})$	n (cm <sup>-3</sup> )	Tip
Т0	3,61x10 <sup>3</sup>	$1,05 \times 10^2$	2,64 x10 <sup>13</sup>	n
T3	$3,59  ext{ x10}^3$	$1,82 \text{ x} 10^2$	4,07 x10 <sup>13</sup>	n
T4	$3,57  ext{ x10}^3$	$2,40 \text{ x} 10^2$	$4,32  ext{ x10}^{13}$	n
T5	3,56 x10 <sup>3</sup>	2,91 x10 <sup>2</sup>	$3,02 \times 10^{13}$	n

**Tablo 4.6** : T0, T3, T4 ve T5 ince filmlerinin oda sıcaklığında (T=300*K*) Hall etkisi ölçüm sonuçları.

Tablo 4.6' da yer alan veriler ışığında, Hall voltajı polaritesinin negatif olduğu görülmüş ve numunelerin n-tipi iletkenliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Yine Hall mobilitesinin artan tavlama sıcaklığına paralel olarak küçük bir artış sergilediği gözlenmiştir. Ayrıca tavlama sıcaklığı arttıkça, numunelerin öz direnç değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak azaldığı ve son olarak da taşıyıcı yoğunluğunun, artan sıcaklıkla birlikte az da olsa arttığı tespit edilmiştir. Bir yarıiletkende taşıyıcı konsantrasyonu, sıcaklık arttıkça taşıyıcıların termal olarak uyarılması sonucu hızlı bir şekilde artar. Böylelikle, tavlama sıcaklığına bağlı olarak artan taşıyıcı konsantrasyonu iletime katkıda bulunur (Nikale ve diğ. 2006).

#### 4.4 Optik Karakterizasyon

#### 4.4.1 Optik Soğurma Ölçümleri

Termal buharlaştırma yöntemiyle üretilen T0, T3, T4 ve T5 ince filmlerinin optik soğurma ölçümleri, oda sıcaklığında UV/VIS spektrometre cihazı kullanılarak, 190-1100 *nm* aralığında gerçekleştirilmiştir. Soğurma katsayısı  $\alpha$  ve foton enerjisi arasındaki ilişki,

$$\alpha h \nu = A (h \nu - E_q)^n \tag{4.2}$$

eşitliği kullanılarak hesaplanabilmektedir. Burada; *A* bir sabit, *n* doğrudan ve dolaylı geçişler için 1/2 ve 2 değerlerini alan bir katsayı,  $E_g$  yasak enerji aralığı ve *hv* foton enerjisine karşılık gelmektedir (Pankove 1971). *hv*'ye karşılık çizilen  $(ahv)^2$  grafiğinin lineer olduğu bölge yasak enerji aralığını vermektedir (Takanoğlu ve diğ. 2015). Şekil 4.5' de üretilen ince filmlerin optik soğurma spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.5 : T0, T3, T4 ve T5 ince filmlerinin optik soğurma spektrumu.

Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen ve farklı sıcaklıklarda tavlanan filmlerin hesaplanan yasak enerji aralıkları Tablo 4.6'da verilmiştir. Genel olarak, tavlama ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak filmlerin yasak enerji aralığında bir düşüş meydana geldiği ve filmlerin doğrudan bant aralığına sahip olduğu belirlenmiştir. Filmlerin yasak enerji aralığında meydana gelen bu düşüşün sebebinin, malzemelerin tanecik boyutunun artmasından ve polikristal yapılarının iyileşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Deo ve diğ. 2017).

Numune Adı	$E_g(eV)$
ТО	2,17
T3	2,01
T4	1,95
T5	1,98

Tablo 4.7 : T0, T3, T4 ve T5 ince filmlerine ait yasak enerji aralıkları.

2012 yılında Khusayfan tarafından farklı kaplama kalınlıklarında termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ince filmlerinin yapısal ve optik özellikleri araştırılmıştır. Filmlerin kalınlıktan bağımsız olarak hem doğrudan hem dolaylı bant aralığına sahip olduğu belirlenmiş ve film kalınlığına bağlı olarak numunelerin yasak enerji aralığının 1,80-2,27 eV aralığında değişim gösterdiği rapor edilmiştir (Khusayfan 2012). Salim ve arkadaşları tarafından 2012 yılında, termal buharlaştırma tekniği kullanılarak CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ince filmleri farklı kalınlıklarda üretilmiştir. Üretilen filmlerin optik soğurma spektrumu incelendiğinde, örnek kalınlığına bağlı olarak filmlerin yasak enerji aralıkları, 2,1-2,48 eV aralığında değişim göstermiştir (Salim ve diğ. 2012). 2002 yılında Nikale ve arkadaşları tarafından, farklı alttaş sıcaklıklarında, sprey piroliz yöntemi ile CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ince filmleri üretilmiştir. Yapılan çalışmada, optimum alttaş sıcaklığının 280  $^{o}C$  olduğu rapor edilerek, bu sıcaklıkta üretilen filmlerin yasak enerji aralığının 1,92 eV olduğu tespit edilmiştir (Nikale ve diğ. 2002).

#### **5. SONUÇLAR**

Bu çalışmada; termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> ince filmlerinin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmıştır. Üretilen filmler, 300  $^{\circ}C$ , 400  $^{\circ}C$  ve 500  $^{\circ}C$  sıcaklıklarında tavlanarak, tavlama işleminin filmler üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen ince filmlerin yapısal özellikleri XRD ve SEM-EDS ölçümleri ile incelenmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri ile tespit edilirken, yasak enerji aralıkları optik soğurma ölçümleri ile belirlenmiştir. Aynı zamanda filmlerin oda sıcaklığındaki Hall ölçümlerine bakılarak; özdirenç, mobilite ve taşıyıcı konsantrasyonu gibi elektriksel parametreleri incelenmiştir.

CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ve CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> bileşiklerinin karıştırılması ile elde edilen ve ince film üretiminde kaynak malzeme olarak kullanılan CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> polikristalinin yapısal özellikleri XRD ve EDS ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Toz bileşiğin XRD analizleri sonucunda kaynak malzeme içerisinde hem CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>' ün hem de CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>' ün fazlarına rastlanmış olup, kristallenmenin tetragonal yapıdaki CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> fazında ve (*111*) doğrultusunda olduğu tespit edilmiştir. CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> polikristalinin kompozisyon analizleri EDS üniteli SEM cihazında yapılmıştır. Bileşikteki Cd, In, Se ve Te elementlerinin yüzdece hacimsel dağılımları sırası ile; %18,95, %35,84, %44,07 ve %1,14 olarak bulunmuş ve sitokiyometrik oranın 1,32: 2,50: 3,08: 0,79 olduğu tespit edilmiştir.

CdIn<sub>2</sub>Se<sub>3,2</sub>Te<sub>0,8</sub> bileşiğinden üretilen, 300 °C, 400 °C ve 500 °C sıcaklıklarında tavlanan ince filmlerin yüzey görüntüleri ve kimyasal kompozisyonları EDS üniteli taramalı elektron mikroskobunda (SEM) incelenmiştir. SEM' de elde edilen görüntülerden, üretilen ince filmlerin alttaş yüzeylerini düzgünce kapladığı ve homojen bir yapı sergilediği belirlenmiştir. 400 °C' de tavlanan T4 numunesinin yüzeyinin, diğer numunelerden farklı bir tanecik yönelimine sahip olduğu tespit edilmiş olup, ortaya çıkan bu farklılığın Te elementinin bu sıcaklıktaki tavlama işlemine bağlı olarak, filmlerin yüzeylerinde kristallenmesinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Üretilen ince filmlerin kompozisyon analizleri sonucunda, filmlerde herhangi bir kirlilik atomuna rastlanmadığı gözlemlenirken, T0, T3, T4 ve T5 filmlerinin sitokiyometrik oranının kaynak malzemeye göre farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Filmlerde gözlemlenen farklı sitokiyometrik oranın, ince film büyütme aşamasından kaynaklandığı varsayılmakla birlikte, buharlaştırma işlemi sırasında diğer elementlere göre daha geç buharlaşarak üretilmek istenen yapıya homojen bir şekilde girmediği düşünülmektedir. Filmlerin XRD analizleri sonucunda, tavlanmamış ve 300 °*C*' de tavlanmış örneklerde pik oluşumu gözlenmediği için filmlerin amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir. 400 ve 500 °*C*' de tavlanan filmlerde ise, ortaya çıkan kırınım desenlerinin sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. 400 ve 500 °*C*' de tavlanan filmlerde görülen piklerin pozisyonlarının değişmeyerek şiddetlerinin giderek artması, filmlerin polikristal bir yapı sergilediğinin ve kristal yapısının daha düzenli hale geçtiğinin göstergesi olarak yorumlanmıştır. Son olarak üretilen ince filmlerin de kaynak malzeme ile aynı noktada ve (*111*) düzlemi boyunca yönelim gösterdikleri belirlenmiştir.

Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümlerinden, üretilen filmlerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklık ile arttığı ve iletkenliklerinin sıcaklığa üstel olarak bağımlı olduğu tespit edilmiştir. Tavlama ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak, filmlerin elektriksel iletkenliklerinde az da olsa artış gösterdiği belirlenmiştir. Tavlanmamış, 300 °C, 400 °C ve 500 °C' de tavlanan ince filmlerinin oda sıcaklığındaki özdirençleri sırası ile; 3,61x10<sup>3</sup> ( $\Omega$ -cm), 3,59x10<sup>3</sup> ( $\Omega$ -cm), 3,57x10<sup>3</sup> ( $\Omega$ -cm) ve 3,56x10<sup>3</sup> ( $\Omega$ -cm) olarak bulunmuştur. Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümlerinden, üretilen ince filmlerin tek tuzak seviyesine sahip olduğu tespit edilmiştir. 300-400 K sıcaklık aralığında, tavlanmamış, 300 °C, 400 °C ve 500 °C' de tavlanan filmler için hesaplanan aktivasyon enerjileri sırası ile, 193 meV, 203 meV, 197 meV ve 194 meV olarak bulunmuştur.

Üretilen ince filmlerin yasak enerji aralıkları, oda sıcaklığında gerçekleştirilen optik soğurma ölçümleri ile belirlenmiştir. Tavlanmamış, 300 °C, 400 °C ve 500 °C' de tavlanmış filmlerin doğrudan bant aralığına sahip olduğu ve yasak enerji aralıklarının tavlamaya bağlı olarak, 2,17 eV, 2,01 eV, 1,95 eV ve 1,98 eV şeklinde değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; Cd, In, Se ve Te elementleri kullanılarak elde edilen  $CdIn_2Se_4$  ve  $CdIn_2Te_4$  polikristallerinden x=0,8 için  $CdIn_2Se_{(4-x)}Te_x$  yarıiletken malzemesi üretilmesi amaçlanmıştır. Üretilen malzemenin kompozisyon analizlerinden, küçük

sapmalar ile birlikte istenen sitokiyometrik yapıda olduğu gözlenmiş olup, sıcaklık bağımlı iletkenlik ve soğurma ölçümlerinden ise tipik yarıiletken davranış sergilediği belirlenmiştir. Tavlama işlemi ile kristal yapısının düzenli hale geçtiği XRD ölçümleri ile belirgin olarak görülmüştür. Optik soğurma ölçümlerinden elde edilen yasak enerji aralığının tavlamaya bağlı olarak kayda değer bir şekilde düştüğü gözlenmekle birlikte, özdirenç, mobilite ve taşıyıcı konsantrasyonu gibi taşınım özellikleri üzerinde tavlamaya bağlı olarak önemli bir değişiklik gözlenemeniştir. İleriki çalışmalarda CdIn<sub>2</sub>Se<sub>(4-x)</sub>Te<sub>x</sub> malzemesi farklı x değerleri için hazırlanarak yapısal ve taşınım özelliklerinin x' e bağlı olarak incelenmesi planlanmaktadır.

### 6. KAYNAKLAR

Aşkın, F., ''CuInTe<sub>2</sub> yarıiletken ince filminin; yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi'', Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2014).

Bahar, ''Taramalı elektron mikroskobu'', (15 May 2020), https://docplayer.biz.tr/712846-Taramali-elektron-mikroskobu, (2009).

Callister, W. D., and Rethwisch, D. G., *Materials science and engineering*, John Wiley & Sons *NY*, (2011).

Caferov, T., *Yarıiletken fiziği-1*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Basım-Yayın Merkezi, İstanbul, (1998).

Chavan, G. T., Pawar, S. T., Prakshale, V. M., Mane, M. S., Ezugwu, S., Kamble, S. S., Chaure, N. B., Maldar, N. N., and Deshmukh, L. P., ''Fabrication of nanocrystalline Cd(Zn,S)Se thin films for PV-application: An electrochemical approach'', *AIP Conference Proceedings*, 1989, 020005, (2018).

Colinge, J.-P., and Colinge, C. A., Physics of semiconductor devices, *Springer Science & Business Media*, (2005).

Coşkun, B., 'Sıçratma tekniği ile büyütülen zirkonyum dioksit ince filmlerin mikro yapılarının incelenmesi'', Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ, (2013)

Deo, S. R., Singh, A. K., Deshmukh, L., and Aleksandrova, M., 'CdZnSSe Thin Film for Photovoltaic Device', *Materials Today: Proceedings*, 4, 5537-5543, (2017).

Enstitüsü, A. Ü. N. B., ''Taramalı elektron mikroskobu (SEM)'', (15 MAY 2020), <u>http://nukbilimler.ankara.edu.tr/elektron-mikroskobu/</u>, (2017).

Erol, A., and Balkan, N., *Yarıiletkenler ve optoelektronik uygulamaları*, Seçkin Yayıncılık, (2013).

Flegler, S., Heckman, J., and Klomparens, K., 'Scanning and Transmission Microscopy. An Introduction', New York: *WH Freeman and Company*, (1993).

Gölcür, D., ''CdInTe ince filmlerinin elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi'', Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2012).

Kara, F., ''Fe katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin üretimi ve optik özellikler'', Yüksek Lisans Tezi, *Kırklareli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kırklareli, (2020).

Karabulut, O., 'Structural electrical and optical characterization of N-and Siimplanted GaSe single crystal grown by bridgman method'', Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2003).

Khusayfan, N., ''Optical properties of CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin films in the region of the fundamental absorption edge'', *Aust. J. Basic & Appl. Sci*, 6, 329-336, (2012).

Kırbaş, İ., and Karabacak, R., ''Investigation of the structural properties of annealed CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>/CdS thin film solar cells produced by the electron-beam evaporation (e-beam) technique'': *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 91, 10, 2039-2043, (2017).

Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons NY, (2004).

Kurumu, T. A. E., ''Taramalı elektron mikroskobu (SEM) nasıl çalışır? Ne işe yarar?'', *Türkiye Atom Enerjisi Kurumu*, Ankara, (2017).

Neamen, D. A., Semiconductor physics and devices: basic principles, New York, NY: McGraw-Hill, (2012).

Nikale, V., and Bhosale, C., "Properties of spray-deposited CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin films for photovoltaic applications", *Solar energy materials and solar cells*, 82, 3-10, (2004).

Salem, A. M., Soliman, W. Z., and Mady, K. A., 'Structural characterization and electrical properties of quaternary CdGaInSe<sub>4</sub> thin films'', *Physica B: Condensed Matter*, 403, 145-151, 2008).

Salem, G., Seyam, M., and Aziz, S., 'Influence of Substrate Temperature on the Structural and the Electrical Properties of CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> Thin Films'', *J. Solids*, 34, 2, (2011).

Salim, S., "Characteristic behaviour of thermaly evaporated CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin films", *Journal of Applied Sciences Research*, 8, 2670-2678, (2012).

Shakra, A., Fadel, M., and Sakr, G., 'Electrical and switching behavior of quaternary defect chalcopyrite CdInGaSe<sub>4</sub> thin films', *Applied Physics A*, 122, 147-153, (2016).

Sönmezoğlu, S., Mehmed, K., and Seçkin, A., ''İnce film üretim teknikleri'', *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fen Bilimleri Dergisi, 28, 389-404, (2012).

Takanoğlu Bulut, D., ''Cu2ZnSnSe4 ince filmlerinin büyütülmesi, schottky diyot ve n-CdS/p-Cu2ZnSnSe4 aygıtlarının üretimi ve karakterizasyonu'', Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2017).

Turton, R., The physics of solids, Oxford University Press, New York, (2000).

Kamaç, Y., ''CuGaTe<sub>2</sub> ince filmlerinin yapısal elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi'', Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2013).

Orton, J. W., The Story of Semiconductors, Oxford University Press, New York, (2004).

Sarı, H., 'Yarıiletkenler ve optik özellikler'', Yüksek lisans ders notları, Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara, (2008).

# 7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	:	Alirıza ŞAHİN
Doğum Yeri ve Tarihi	:	ERZURUM / 10.10.1987
Lisans Üniversite	:	Atatürk Üniversitesi
Y. Lisans Üniversite	:	Pamukkale Üniversitesi
Elektronik posta	:	alirizas@pau.edu.tr
İletişim Adresi	:	Kınıklı Mah. 6101 Sok. No 12 Daire 11
		Pamukkale/DENİZLİ